

# Površinski aktivne tvari koje u svojoj strukturi sadrže željezo

---

**Beriša, Emma**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

*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:149:501323>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-08**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Emma Beriša

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, srpanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Emma Beriša

Predala je izraden završni rad dana: 1. srpnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Gordana Matijašić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 4. srpnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Emma Beriša

**POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI KOJE U SVOJOJ  
STRUKTURI SADRŽE ŽELJEZO**

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. Domagoj Vrsaljko

prof. dr. sc. Helena Otmačić Čurković

Zagreb, srpanj 2024.

## SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj zamjene halogenidnih protuiona ( $\text{Br}^-$  i  $\text{Cl}^-$ ) s kompleksnim protuionom koji sadrži željezo na osnovna fizikalno-kemijska svojstva strukturno različitih PAT: monomernih dodecilpiridinijeva klorida (DPC) i dodeciltrimetilamonijeva bromida (DTAB), dimerne bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijeva dibromida (12-2-12) i dvolančane didodecildimetilamonijeva bromida (DDAB). U tu svrhu sintetizirane su nove PAT s kompleksnim protuionima: (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ], (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ] i (DDA)[ $\text{FeBrCl}_3$ ]. Općenito, uvođenjem metalnih iona u strukture konvencionalnih PAT nastaju jedinstveni spojevi koji osim sposobnosti adsorpcije i asocijacije posjeduju redoks, magnetska, i katalitička svojstva, s naglaskom na magnetskim svojstvima u slučaju ugradnje iona željeza.

Praćenjem termičkih promjena novosintetiziranih PAT pomoću stolića za grijanje i polarizacijskog mikroskopa (POM) utvrđeno je da ih karakteriziraju vrlo niska tališta, bliska sobnoj temperaturi, s izuzetkom dimerne (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ]. Time spadaju u skupinu površinski aktivnih ionskih tekućina. 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 pokazali su da zamjena halogenidnih protuiona s kompleksnim protuionom koji sadrži željezo ne utječe značajno na adsorpciju i asocijaciju istraženih PAT, neovisno o strukturi površinski aktivnog kationa. Rezultati dinamičkog i elektroforetskog raspršenja svjetlosti pokazali su da monomerna (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ] i dimerna (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ] PAT pri istim koncentracijama asociiraju u veće asocijate, nižeg  $\zeta$  potencijala, u odnosu na odgovarajuće ishodne PAT. Suprotan trend opažen je u sustavima dvolančane PAT, (DDA)[ $\text{FeBrCl}_3$ ].

**Ključne riječi:** dinamičko raspršenje svjetlosti, površinska napetost, površinski aktivne tvari, zeta potencijal.

## Iron containing metallosurfactants

### ABSTRACT

The aim of this study was to determine the impact of substituting halide counterions ( $\text{Br}^-$  and  $\text{Cl}^-$ ) with a complex counterion containing iron on the physico-chemical properties of structurally different surfactants: monomeric, dodecylpyridinium chloride (DPC) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), dimeric, bis(*N,N*-dimethyl-*N*-dodecyl)ethane-1,2-diammonium dibromide (12-2-12), and double-chained, didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB). For this purpose new surfactants were synthesized: (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ], (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ], and (DDA)[ $\text{FeBrCl}_3$ ]. By introducing metal ions into surfactants' structure unique compounds are created, possessing magnetic, catalytic and redox properties, in addition to their adsorption and aggregation capabilities. Special emphasis is given on magnetic properties when iron ions are introduced.

Thermal properties of the investigated surfactants were monitored using a heating stage and polarized optical microscope (POM), revealing that they are characterized by very low melting points, close to room temperature, with the exception of the dimeric (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ]. Therefore, the synthesized surfactants fall into the category of surface-active ionic liquids. The solutions of the newly synthesized surfactants were investigated by measuring surface tension using the Du Noüy method, electrical conductivity was determined, and the size and zeta potential of micelles were determined by dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic light scattering (ELS). The obtained results showed that the substitution of halide counterions with a complex counterion containing iron does not significantly affect the adsorption and association of the studied surfactants, regardless of the structure of the surface-active cation. The results of dynamic and electrophoretic light scattering indicated that monomeric, (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ], and dimeric, (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ], surfactants self-assemble into larger aggregates with lower  $\zeta$  potential, compared to their respective parent surfactants. An opposite trend was observed in the double-chained surfactant systems, (DDA)[ $\text{FeBrCl}_3$ ].

**Keywords:** dynamic light scattering, metallosurfactants, surface tension, zeta potential.

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	2
2.1. Površinski aktivne tvari.....	2
2.2. Vodene otopine PAT.....	3
2.2.1 Primjena PAT.....	4
2.2.2. Adsorpcija PAT na površinu vodena otopina/zrak .....	5
2.2.3. Asocijacija PAT.....	6
2.3. PAT koje sadrže metale u svojoj strukturi (eng. <i>metallosurfactants</i> ).....	8
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	10
3.1. Materijali.....	10
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 .....	14
3.3.3. Određivanje veličine i zeta potencijala micela .....	15
3.3.4. Praćenje termičkih promjena pomoću stolića za grijanje i polarizacijskog mikroskopa (POM).....	17
3.4. Obrada podataka.....	17
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	18
4.1. Termička svojstva.....	18
4.2. Adsorpcija na površinu otopina/zrak.....	20
4.3. Asocijacija.....	23
4.4. Veličina i zeta potencijal micela.....	25
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	30
<b>6. LITERATURA</b> .....	31

# 1. UVOD

Površinski aktivne tvari (PAT), poznate i kao tenzidi, predstavljaju posebnu klasu amfifilnih spojeva. Amfifilni spojevi su oni koji u svojoj molekularnoj strukturi sadrže i hidrofilni i hidrofobni dio. Upravo zbog amfifilnog karaktera PAT, osim sposobnosti adsorpcije na površine i međupovršine, asociiraju u asocijate različitih struktura, poput micela, vezikula te različitih mezofaza tekućih kristala.<sup>1,2</sup>

Budući da se PAT kao sastojci često nalaze u pripravcima za svakodnevnu upotrebu te su nezaobilazne u brojnim tehnološkim procesima, određivanje njihovih fizikalno-kemijskih svojstava od iznimne je važnosti. Također, PAT su važne u brojnim područjima koloidne kemije i nanotehnologije, a uvođenjem metala u njihovu strukturu moguće je još više proširiti njihovu upotrebu. U današnjici, uvođenje prijelaznih metala u strukturu konvencionalnih PAT otvara nove puteve u sintezi PAT (eng. *metalsurfactants*), inovativnih svojstava i jedinstvenih funkcionalnosti.<sup>2,3</sup>

Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj zamjene halogenidnih protuiona ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) s kompleksnim protuionom koji sadrži željezo na osnovna fizikalno-kemijska svojstva strukturno različitih PAT: monomernih dodecilpiridinijskoga klorida (DPC) i dodeciltrimetilamonijeva bromida (DTAB), dimerne bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijeva dibromida (12-2-12, dim) i dvolančane didodecildimetilamonijeva bromida (DDAB).

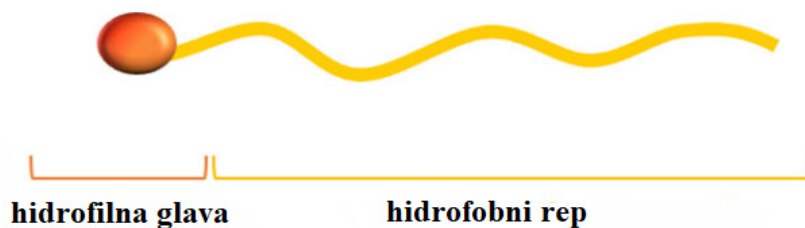
Novosintetizirane PAT analizirane su mjerenjem površinske napetosti Du Noüyevom metodom, mjerenjem električne provodnosti, a veličina i zeta potencijal micela određeni su dinamičkim (DLS) i elektroforetskim raspršenjem svjetlosti (ELS). Također, promatrana su i njihova termička svojstva pomoću stolića za grijanje i polarizacijskog mikroskopa (POM). Dobiveni rezultati uspoređeni su s fizikalno-kemijskim parametrima za polazne PAT.



## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1 Površinski aktivne tvari

Površinski aktivne tvari (PAT, engl. *surfactants*, *SURFace ACTive AgeNTS*) ili tenzidi su amfifilni spojevi koji se u vodenim otopinama već pri malim koncentracijama adsorbiraju na sve dostupne površine i međupovršine. Adsorpcija PAT dovodi do promjena u površinskoj napetosti, omogućujući stabilizaciju emulzija i olakšavajući miješanje različitih tvari. Pri većim koncentracijama, monomeri PAT asociiraju u volumenu otopine u različite asocijate kao što su micelle i vezikule. Takvo ponašanje posljedica je amfifilne molekulske strukture PAT koja se sastoji od hidrofilne skupine i hidrofobnog alkilnog lanca. Hidrofilni dio PAT obično čini izrazito polarna ili ionska skupina, dok je hidrofobni dio dugačak ugljikovodični lanac (Slika 1.). Dok hidrofilne skupine zbog svoje polarne prirode imaju afinitet prema vodi, hidrofobni ugljikovodični lanci se iz nje nastoje isključiti. <sup>1,2,4,5</sup>

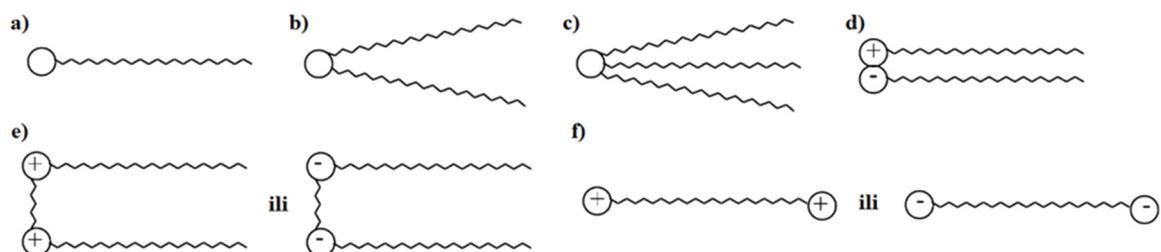


**Slika 1.** Shematski prikaz strukture PAT. Konstruirano prema referenci.<sup>6</sup>

Najčešće susrećemo podjelu PAT prema vrsti hidrofilne skupine pa ih možemo podijeliti na:<sup>2</sup>

- **anionske**, kojima je hidrofilna skupina negativno nabijena te može biti sulfonatna, sulfatna, karboksilna i fosfatna,
- **kationske**, kojima je hidrofilna skupina pozitivno nabijena te može biti alkil amonijeva ili kvaterna amonijeva sol,
- **zwitterionske**, kojima je hidrofilna skupina i pozitivno i negativno nabijena te može biti betainska i sulfobetainska,
- **neionske**, kojima je hidroksilna skupina nenabijena i jako polarna kao što je kod polioksoetilena i poliola.

Struktura PAT također može uključivati hidrofobne lance različitih struktura i duljina. Hidrofobni lanci mogu biti razgranati ili nerazgranati, zasićeni ili nezasićeni, uključujući fluorirane ili djelomično fluorirane ugljikovodične lance (obično u rasponu C8-C20). Uz to, hidrofobni lanci u molekulama PAT mogu sadržavati atome silicija, benzenske jezgre i druge strukturne elemente.<sup>7,8</sup>



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

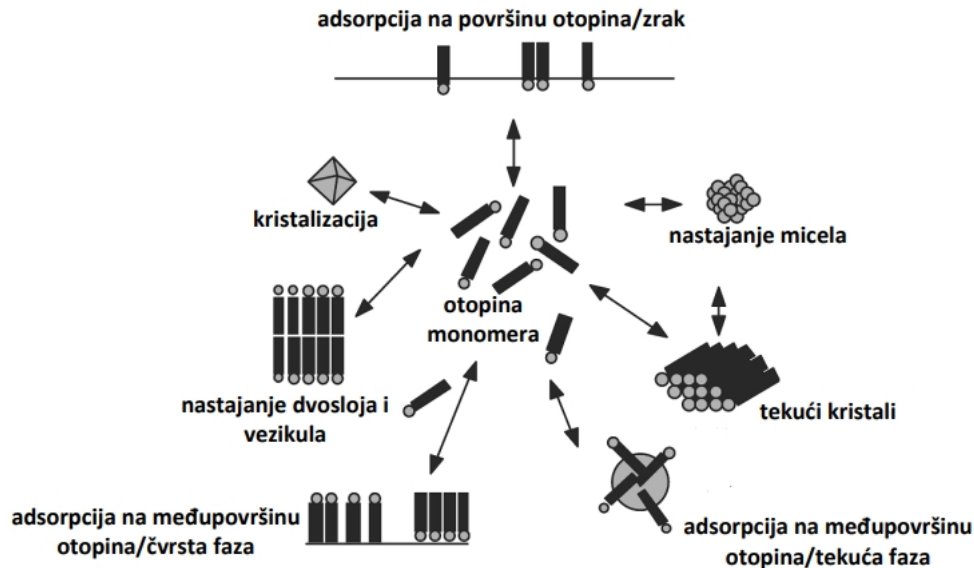
Osim navedene klasifikacije, PAT se dodatno mogu podijeliti na temelju hidrofobnog dijela molekule molekulske strukture (Slika 2.):<sup>2</sup>

- **jednolančane, dvolančane ili trolančane PAT**, kod kojih je jedna hidrofilna skupina povezana s jednim, dva ili tri hidrofobna lanca,
- **katanionske PAT** koje se sastoje od dvije jedolančane molekule s ionskim skupinama suprotnog naboja,
- **dimerne PAT** koje čine dvije jedolančane molekule PAT povezane polarnom ili nepolarnom razmaknicom,
- **bolaformne PAT** s dvije polarne skupine povezane alkilnim lancem.

## 2.2 Vodene otopine PAT

Smanjenje površinske energije vodenih otopina PAT postiže se adsorpcijom na površine i međupovršine i/ili nastajanjem molekulskih asocijata (micela, vezikula itd.) te kristalizacijom ili taloženjem PAT (Slika 3.). Micele su termodinamički stabilne, dispergirane čestice u otopini čija su svojstva različita od svojstva pojedinačnih molekula PAT. Micele nastaju iznad

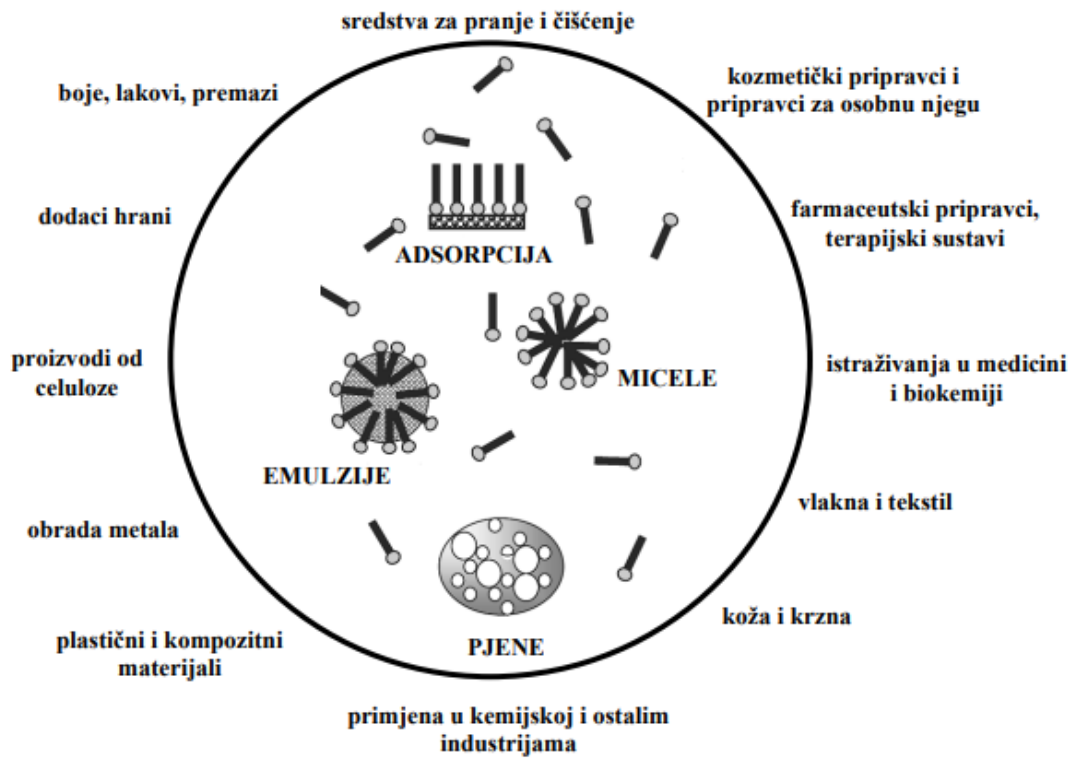
karakteristične koncentracije koja se naziva kritična micelizacijska koncentracija (cmc, engl. *critical micelle concentration*), a u slučaju ionskih PAT iznad karakteristične temperature koja se naziva Krafftova temperatura.<sup>2,9</sup>



**Slika 3.** Shematski prikaz mehanizama smanjenja površinske i međupovršinske energije u vodenim otopinama PAT. Preuzeto iz reference.<sup>2</sup>

### 2.2.1 Primjena PAT

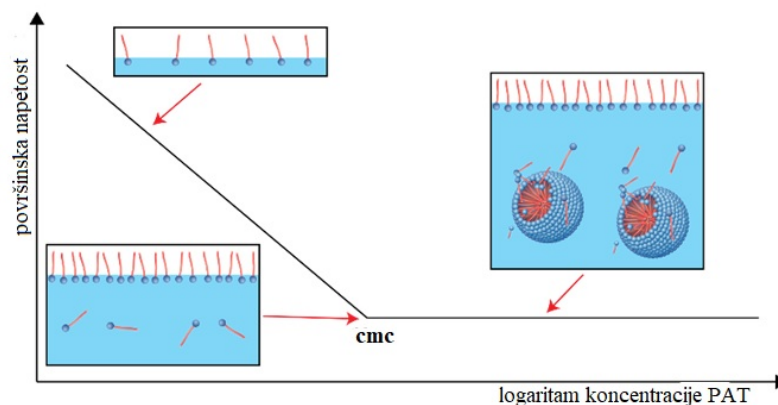
PAT mogu biti sintetskog podrijetla ili potjecati iz prirodnih izvora, a susrećemo ih u različitim područjima svakodnevnog života. U skupinu prirodnih PAT spadaju amfifilne molekule kao što su lipidi, od kojih su oni na bazi glicerola ključni sastojci staničnih membrana. S druge strane, PAT sintetskog podrijetla postale su nezamjenjive u brojnim industrijskim granama uključujući medicinu i farmaciju. Prisutne su u širokom spektru proizvoda, uključujući sredstva za pranje i čišćenje, razne farmaceutske pripravke, kozmetičke proizvode, boje, lakove, premaze, itd. (Slika 4.). Također, PAT imaju široku primjenu u modernim i klasičnim tehnologijama. Upotrebljavaju se pri pripravi emulzija i gelova, kao kalupi za molekulska sita, nano i mikroreaktori te za razvoj hibridnih kompozitnih materijala. Svojstva molekula PAT bitna za njihovu praktičnu primjenu, kao što su sposobnost emulgiranja, pjenjenja, topljivost, cmc itd., određena su njihovom strukturom tj. brojem i rasporedom hidrofobnih lanaca, u kombinaciji s prirodom i položajem hidrofilnih skupina u molekuli. Sredstva za pranje često uključuju PAT s hidrofobnim lancem koji se sastoji od 12 do 20 ugljikovih atoma. PAT s kraćim hidrofobnim lancima češće se koriste za kvašenje.<sup>2,9</sup>



Slika 4. Shematski prikaz važnih područja primjene PAT. Konstruirano prema referenci.<sup>2</sup>

### 2.2.2 Adsorpcija PAT na površinu vodena otopina/zrak

Brojne primjene PAT se temelje na njihovoj sposobnosti adsorpcije na različite površine i međupovršine. Međupovršina se definira kao prostor na granici dviju faza koje se ne miješaju, pri čemu kemijska i fizikalna svojstva jedne faze prelaze u svojstva druge faze. Pojam površine se odnosi na granice faza, pri čemu je jedna u plinovitom stanju, a druga u tekućem stanju, kao što je primjerice granica faza voda/zrak.<sup>2</sup>



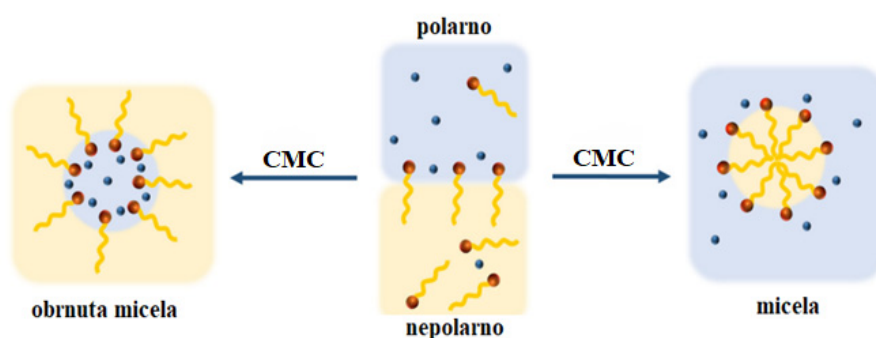
Slika 5. Shematski prikaz krivulje ovisnosti površinske napetosti o logaritmu koncentracije površinski aktivnih tvari u vodenoj otopini. Preuzeto iz reference.<sup>10</sup>

Kad je riječ o granici faza vodena otopina/zrak, već pri manjim koncentracijama u vodenoj otopini dolazi do adsorpcije PAT na granicu faza. Povećanjem koncentracije molekula PAT, u vodenim otopinama postepeno se smanjuje površinska napetost, što proizlazi iz postupnog akumuliranja tih molekula u monosloju (Slika 5.). Gustoća monosloja ima utjecaj na iznos površinske napetosti; što je monosloj gušći, to je smanjenje površinske napetosti veće.<sup>2</sup> Zasićenjem površine monoslojem PAT prestaje pad površinske napetosti i počinje formiranje micela, te se tako određuje cmc.

### 2.2.3 Asocijacija PAT

Pri višim koncentracijama molekule PAT u vodenim otopinama asociiraju u asocijate različitih struktura: micide, otvorene i zatvorene dvosloje (vezikule) i različite tekuće kristalne mezofaze. Prema Hartleyu, unutrašnjost micela je sastavljena od ugljikovodičnih lanaca, a površina micela od ionskih skupina te je zbog njihove blizine dio protuiona čvrsto vezan na micelu. Prema Stitgeru, micela se sastoji od unutrašnjosti s neodređenim brojem alkilnih lanaca te površine na kojoj se nalazi Sternov sloj ionskih skupina koji je djelomično neutraliziran protuionima. U difuzivnom Gouy-Champanovom sloju smješten je ostatak protuiona.<sup>2,11</sup>

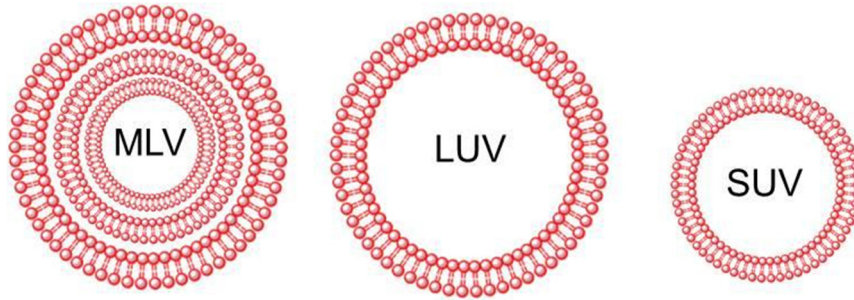
Micide mogu biti različitih oblika: sferične, cilindrične i elipsoidne, a ovisno o izboru otapala micide PAT mogu biti normalne i inverzne (Slika 6.). Također, koriste se u različite svrhe u farmaceutskoj industriji, uključujući povećanje topljivosti slabo topljivih lijekova u vodi, čime se povećava njihova dostupnost u biološkim sustavima.<sup>2,11</sup>



**Slika 6.** Shematski prikaz amfifilne strukture koja tvori micide. Konstruirano prema referenci.<sup>6</sup>

Kao što je već spomenuto, pri višim koncentracijama PAT, ovisno o njihovoj strukturi, može doći i do nastajanja vezikula pri koncentraciji koja se naziva kritična vezikularna

koncentracija (cvc). Drugim riječima, cvc je najmanja koncentracija lipida ili PAT u otopini pri kojoj molekule spontano asociraju u vezikule. Vezikule su metastabilne dvoslojne strukture, koje se mogu transformirati u tekuće kristalne lamelne strukture. Uobičajna podjela vezikula prema veličini je na male (promjera do  $\sim 100$  nm), velike (promjera do  $\sim 500$  nm) i „divovske“ vezikule (promjera do  $\sim 10$   $\mu$ m). Prema broju dvosloja od kojih su građene, vezikule se dijele na jednoslojne i višeslojne. Fosfolipidne vezikule (liposomi) često se koriste kao modeli za biološke membrane te komercijalno u terapijskim sustavima.<sup>2,9</sup>



**Slika 7.** Shematski prikaz vezikula različitih struktura i veličina. MLV - višeslojne, LUM - velike jednoslojne, SUV - male jednoslojne vezikule. Preuzeto iz reference.<sup>12</sup>

Koja struktura asocijata će nastati u otopinama PAT može se djelomično predvidjeti pomoću parametra pakiranja  $P$  i tzv. geometrijskog modela. Prema tom modelu struktura asocijata PAT ovisi o optimalnoj površini koju zauzima molekula PAT na međupovršini asocijat/otopina ( $a_0$ ), volumenu ( $v_{hc}$ ) i maksimalnoj duljini hidrofobnog alkilnog lanca ( $l_{hc}$ ) (Slika 8.):<sup>9</sup>

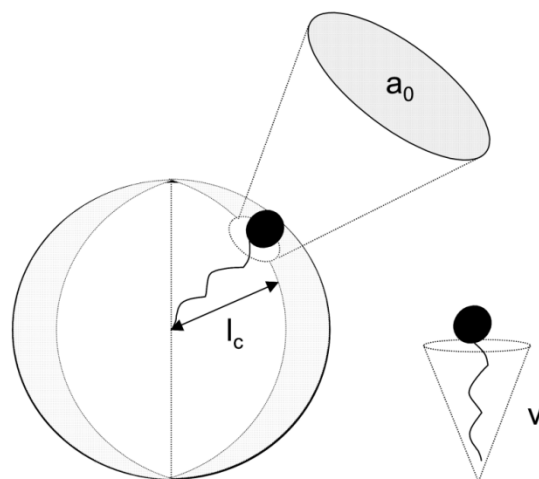
$$P = \frac{v_{hc}}{a_0 l_{hc}} \quad (1)$$

Volumen i maksimalna duljina alkilnog lanca računaju se prema Tanfordovim empirijskim jednadžbama:

$$v_{hc} = 27,4 + 26,9 n_{hc} \quad (2)$$

$$l_{hc} = 1,5 + 1,265 n_{hc} \quad (3)$$

gdje je  $n_{hc}$  broj C-atoma u alkilnom lancu.



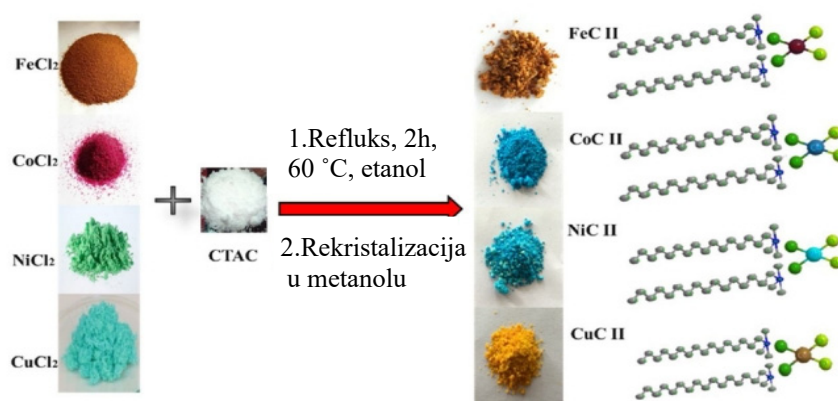
**Slika 8.** Shematski prikaz micela PAT s označenim:  $a_0$  - optimalna površina koju zauzima molekula PAT na međupovršini micela/otopina,  $v_{hc}$  – volumen alkilnog lanca,  $l_{hc}$  – maksimalna duljina alkilnog lanca. Preuzeto iz reference.<sup>9</sup>

Kvantitativno se može predvidjeti struktura asocijata PAT pomoću parametra pakiranja i navedenih geometrijskih ograničenja. Parametar pakiranja određuje da li će nastati sferične ( $P < 1/3$ ) ili nesferične micelle ( $1/3 < P < 1/2$ ), vezikule ili dvosloji ( $1/2 < P < 1$ ), ili inverzne micelle ( $P > 1$ ).<sup>9</sup>

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

PAT koje privlače veliku pažnju istraživača zadnjih desetak godina su PAT koje u svojoj strukturi sadrže metale (M-PAT, engl. *metallo surfactants*) te time objedinjuju svojstva tradicionalnih, konvencionalnih PAT s onim metalnih, kompleksih spojeva. Metalni atom ili ion može se smjestiti u polarnoj hidrofilnoj skupini ili hidrofobnom lancu te kao dio protuiona PAT. Povezivanjem svojstva PAT i organometalne kemije nastaju jedinstveni materijali koji osim sposobnosti adsorpcije i asocijacije imaju i magnetska te katalitička i redoks svojstva. Štoviše, značajan broj objavljenih radova pokazao je da M-PAT posjeduju poboljšana fizikalno-kemijska svojstva u usporedbi s PAT isključivo organskog sastava. Iz tog razloga istražene su u različitim područjima primjene poput katalize, kao antikancerogena i antimikrobna sredstava, za sintezu nanočestica, za dostavu lijekova te kao predlošci za mezoporozne materijale.<sup>3, 4, 13,</sup>

Metalni ioni imaju sposobnost izravnog vezivanja za hidrofilni dio različitih anionskih PAT s točno određenom strukturom. Ovo međudjelovanje omogućuje metalnim ionima djelovanje kao protuion. Sposobnost direktnog vezivanja metalnih iona na hidrofilni dio PAT otvara vrata za raznolike napretke u području materijalne znanosti i tehnologije.<sup>14, 15, 16</sup>



**Slika 9.** Shematski prikaz sinteze M-PAT (M = Fe, Co, Ni, Cu) iz heksadeciltrimetilamonijeva bromida (CTAC). Konstruirano prema referenci.<sup>3</sup>

Zbog svoje strukture, M-PAT koje u kompleksnom protuionu sadrže željezo u najvećem broju pripadaju magnetskim ionskim tekućinama (MIL). MIL su posebno zanimljive jer su molekularne, a ne tipične magnetske tekućine koje se sastoje od magnetskih koloidnih čestica raspršenih u nosaču. Ugradnjom metala u protuion omogućava se ciljano utjecanje na ključne karakteristike PAT, kao što su vrijednost cmc, asocijacija, površinska aktivnost te stabilnost.<sup>4</sup>

Metali *f*-bloka, koji uključuju lantanide, često se uvode u protuion PAT zbog svojih specifičnih kemijskih i fizikalnih svojstava. Razlozi korištenja ovih metala su njihova svojstva:<sup>4</sup>

- posjedovanje magnetskog momenta,
- paramagnetičnost,
- feromagnetičnost i antiferomagnetičnost,
- kontrola površinskih svojstava,
- mogućnost inovacije u materijalima.

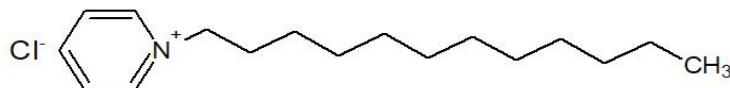


### 3.EKSPRIMENTALNI DIO

#### 3.1 Materijali

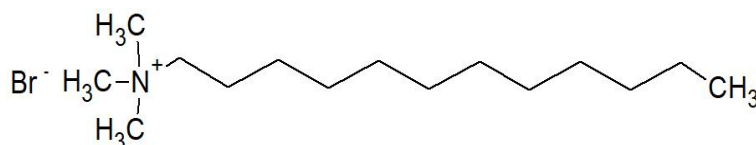
Za sintezu PAT koje u protuionu sadrže željezo korištene su navedene kemikalije bez dodatnog pročišćavanja:

- **monomerne PAT:**
- dodecilpiridinijev klorid (DPC, Slika 10.) (Sigma-Aldrich, SAD),



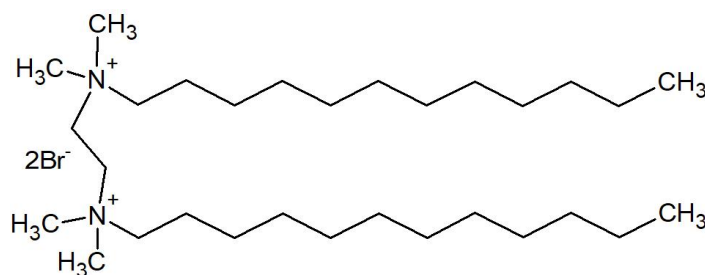
**Slika 10.** Molekulska struktura dodecilpiridinijeva klorida (DPC).

- dodeciltrimetilamonijev bromid (DTAB, Slika 11.) (Fluka Analytical),



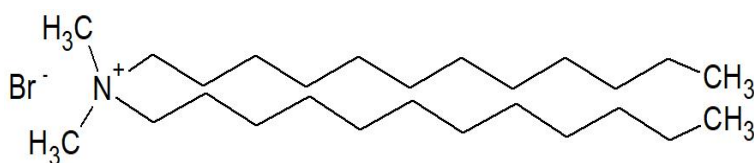
**Slika 11.** Molekulska struktura dodeciltrimetilamonijeva bromida (DTAB).

- **dimerne PAT:**
- bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijev dibromid (12-2-12, dim, Slika 12.), prethodno je sintetiziran u završnom radu L. Zagorec.<sup>5</sup>



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

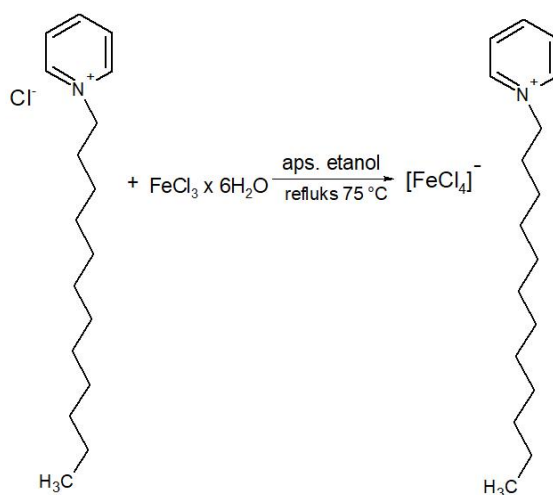
- dvočlane PAT:
- didodecildimetilamonijev bromid (DDAB, Slika 13.) (Acros Organics, Belgija),



**Slika 13.** Molekulska struktura didodecildimetilamonijeva bromida (DDAB).

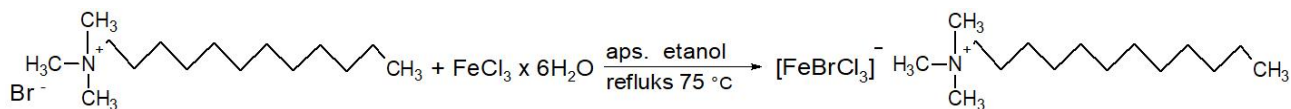
- željezo (III) klorid heksahidrat, FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, Njemačka),
- željezo (II) bromid, FeBr<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, SAD),
- apsolutni etanol (Honeywell Riedel-de Haën, SAD),
- metanol (Kemika, Hrvatska),
- acetonitril (Kemika, Hrvatska).

**Dodecilpiridinijev tetrakloroferat (III), (DP)[FeCl<sub>4</sub>]** dobiven je sintezom iz DPC i FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O u molarnom omjeru 1:1 uz refluks u apsolutnom etanolu u trajanju od 2 do 3 sata (Slika 14.). Po završetku reakcije, reakcijska smjesa uparena je na rotavaporu na temperaturi od 30 °C. Uparavanjem je dobiven tekući produkt koji je ostavljen preko noći na -20 °C što je rezultiralo dobivanjem praškastog, higroskopskog produkta koji nije prekrizaliziran prije daljnje karakterizacije. (Slika 18a.).



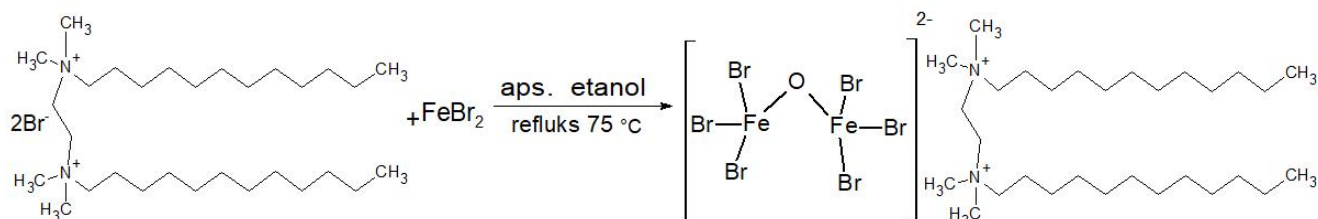
**Slika 14.** Shematski prikaz sinteze (DP)[FeCl<sub>4</sub>].

Pokušaj sinteze reakcijom DTAB i FeBr<sub>2</sub> u molarnom omjeru 1:1 uz refluks u apsolutnom etanolu u trajanju od 2 do 3 sata (Slika 15). nakon uparavanja na rotavaporu rezultirao je krutinom pastaste teksture. Prekristalizacijom niti na niskim temperaturama nije bilo moguće izolirati kruti produkt (Slika 18b.). Iz tog razloga dobivenom spoju nisu određena fizikalno-kemijskih svojstava.



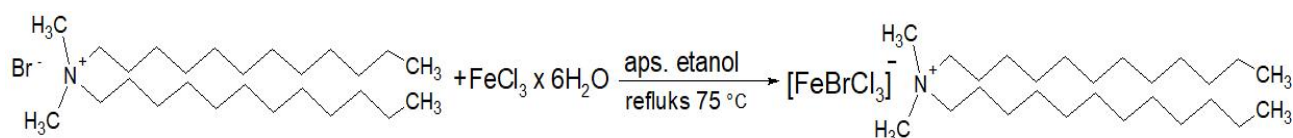
Slika 15. Pokušaj sinteze reakcijom DTAB i FeBr<sub>2</sub>.

**Bis(N,N-dimetil-N-dodecil)etilen-1,2-diamonijev μ-okso-heksabromodiferat (III)**, (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] dobiven je sintezom iz 12-2-12 i FeBr<sub>2</sub> u molarnom omjeru 1:1 uz refluks u apsolutnom etanolu u trajanju od 2 do 3 sata (Slika 16.). Po završetku reakcije, reakcijska smjesa uparena je na rotavaporu na temperaturi od 30 °C, a dobiveni produkt je prekristaliziran iz apsolutnog etanola stajanjem na -20 °C. (Slika 18c.)

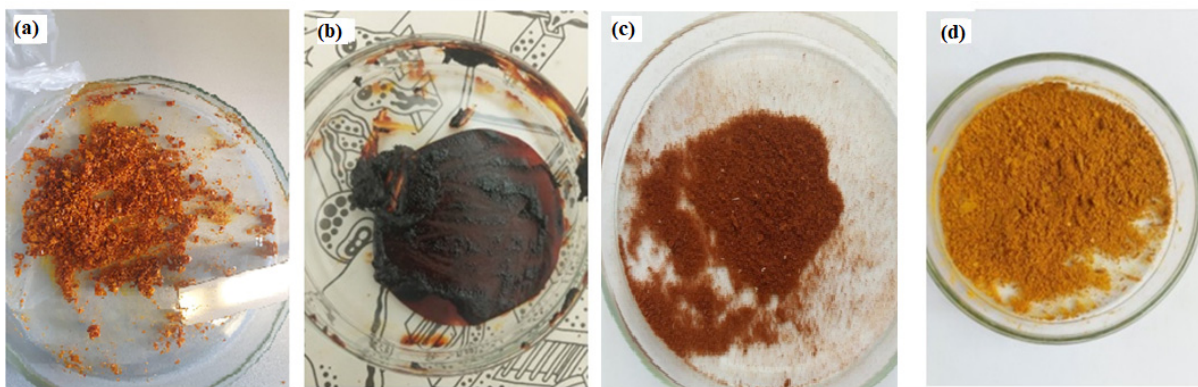


Slika 16. Shematski prikaz sinteze (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>].

**Didodecildimetilamonijev bromotrikloroferat (III)**, (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>], dobiven je sintezom iz DDAB i FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O u molarnom omjeru 1:1 uz refluks u apsolutnom etanolu u trajanju od 2 do 3 sata (Slika 17.). Po završetku reakcije, reakcijska smjesa uparena je na rotavaporu na temperaturi od 30 °C. Uparavanjem je dobiven tekući produkt koji je ostavljen preko noći na -20 °C što je rezultiralo dobivanjem praškastog, higroskopskog produkta koji dalje nije prekristaliziran prije daljnje karakterizacije. (Slika 18d.)



Slika 17. Shematski prikaz sinteze (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>].



**Slika 18.** Fotografije sintetiziranih PAT; (a) (DP)[FeCl<sub>4</sub>], (b) DTA-Fe, (c) (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>], (d) (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>].

Čistoća sintetiziranih spojeva potvrđena je CHN analizom korištenjem Perkin Elmer, 2400 Series II CHNS/O analizatora (Tablica 1).

**Tablica 1.** Izračunate relativne molekulske mase (*Mr*), izračunate i određene vrijednosti elementne analize za udio ugljika, vodika, dušika sintetiziranih PAT koje u svojem protuionu sadrže željezo.

PAT	<i>Mr</i>	izračunato			određeno		
		C %	H %	N %	C%	H %	N %
(DP)[FeCl <sub>4</sub> ]	445,89	45,75	6,78	3,08	43,99	7,11	3,08
(12-2-12)[Fe <sub>2</sub> OBr <sub>6</sub> ]	1061,63	33,91	6,27	2,64	34,36	6,12	2,73
(DDA)[FeBrCl <sub>3</sub> ]	624,55	49,96	9,04	2,24	49,77	9,06	2,31

### 3.2 Priprema mjernih sustava

Ishodne otopine PAT pripremljene su otapanjem potrebne količine PAT u odmjerenim tikvicama odgovarajućeg volumena. Sve otopine PAT pripremljene su razrjeđivanjem ishodne otopine miliQ vodom u odmjerenim tikvicama od 50 ml, za (DP)[FeCl<sub>4</sub>]u rasponu od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $3,5 \cdot 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>, za (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $5 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> i za (DDA)[BrCl<sub>3</sub>] od  $5 \cdot 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $2 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. Sve tikvice su termostahirane na radnu temperaturu (25 °C) 24 h prije mjerenja.

### 3.3 Eksperimentalne metode

#### 3.3.1 Mjerenje površinske napetosti Du Noüyevom metodom

Vrlo poznata te često korištena metoda mjerenja površinske napetosti je Du Noüyeva metoda pri kojoj se površinska napetost mjeri s pomoću torzione vage metodom otkidanja prstena. Tanki platinski prsten horizontalno se uranja ispod granice faza te se uslijed otkidanja prstena od površine otopine, mjeri ravnotežna sila  $F$ . Površinsku napetost je moguće definirati pomoću izmjerene ravnotežne sile te poznatih dimenzija prstena: <sup>2</sup>

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

gdje je  $\sigma$  površinska napetost,  $F$  ravnotežna sila i  $4r\pi$  opseg prstena.

Površinska napetost otopina mjerena je pomoću tenziometra, model K100, Krüss. Osjetljivost mjernog instrumenta je  $0,001 \text{ mN m}^{-1}$ . Mjerenja površinske napetosti otopina PAT provedena su na sljedeći način: <sup>2</sup>

- Mjerni prsten je prije mjerenja uronjen u krom-sumpurnu 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  $25 \text{ °C}$  iznosi  $71,97 \pm 1 \text{ mN m}^{-1}$ .
- Mjerenje površinske napetosti uzoraka provedeno je od otopine najmanje koncentracije prema otopini najveće koncentracije.

#### 3.3.2 Mjerenje električne provodnosti

Električna provodnost predstavlja kvantificiranu veličinu koja govori o sposobnosti vođenja električne energije. Elektrode konduktometra, koji se koristi za mjerenje električne provodnosti, polariziraju se izmjeničnom strujom. Pri polarizaciji, negativni ioni putuju prema pozitivnoj elektrodi, a pozitivni ioni prema negativnoj elektrodi što dovodi do proizvodnje električne struje. Električna provodnost je definirana kao:<sup>2,5</sup>

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

gdje je  $\kappa$  električna provodnost,  $R$  otpor medija,  $l$  razmak elektroda i  $A$  površina elektroda.

Za mjerenje električne provodnosti otopine koristi se konduktometar. Korišteni instrument je Metrohm Ltd., 712 Conductometer. Osjetljivost instrumenta iznosi  $\pm 0,1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Mjerenja električne provodnosti otopina PAT provedena su na sljedeći način: <sup>2</sup>

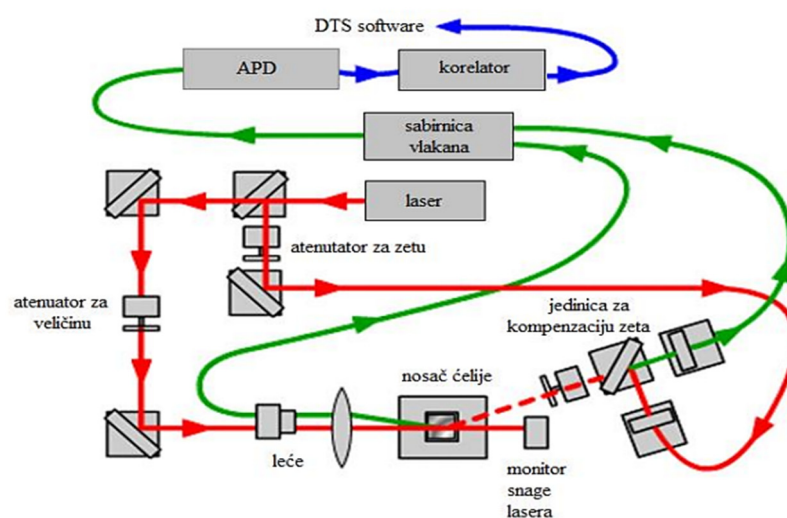
- Mjerenja su vršena u termostatiranom staklenom rektoru s dvostrukim stjenkama.

- Reaktor je prije početka mjerenja detaljno očišćen krom-sumpornom kiselinom, te ispran destiliranom vodom.
- Konduktometar je umjeren korištenjem standardne otopine KCl, nakon čega je elektroda pažljivo isprana destiliranom vodom.
- Električna provodnost čiste miliQ vode, termostatirane na radnu temperaturu, izmjerena je kao referentna vrijednost.
- Mjerenja su provedena od otopine najmanje koncentracije prema otopini najveće koncentracije.

### 3.3.3 Određivanje veličine i zeta potencijala micela

DLS označava dinamičko raspršenje svjetlosti i jedna je od najčešće korištenih tehnika kojom se određuje veličina čestica u suspenziji. Raspršenje svjetlosti u suštini proizlazi iz procesa adsorpcije i emisije elektromagnetskog zračenja. U većini slučajeva, ključno je samo međudjelovanje oscilirajućeg električnog polja s vezanim nabojima unutar materijala.<sup>17</sup>

Kod DLS se mjeri ovisnost intenziteta raspršene svjetlosti o vremenu. Uzorak se izlaže laserskom zračenju u vidljivom spektru elektromagnetskog zračenja, dok se promjene u intenzitetu reflektirane svjetlosti mjere tijekom vremena. Intenzitet reflektirane svjetlosti s površine čestica varira s vremenom zbog stalnog kretanja čestica, što rezultira interferencijama reflektirane svjetlosti. Ove interferencije mogu biti konstruktivne ili destruktivne, što rezultira povećanjem ili smanjenjem intenziteta reflektirane svjetlosti. Na temelju sličnosti u vremenskom periodu signala određuje se veličina čestica putem korelacije. Na Slici 19. prikazan je shematski prikaz instrumenta za DLS.<sup>17</sup>



**Slika 19.** Shematski prikaz uređaja za mjerenje dinamičkog raspršenja svjetlosti. Preuzeto iz reference.<sup>17</sup>

Brzina svake čestice određena je njenim difuzijskim koeficijentom  $D$ , što je čestica manja, brže se giba. Stokes-Einsteinova jednadžba prikazuje odnos veličine čestica i njezine brzine gibanja:

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

gdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta,  $T$  apsolutna temperatura,  $\eta$  viskoznost, a  $d_h$  hidrodinamički promjer čestice.

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.<sup>18, 19</sup>

Dinamičko raspršenje svjetlosti je mjereno pomoću foton korelacijskog spektrofotometra, Zetasizer Nano ZS, tvrtke Malvern, koristeći "zeleni" laser ( $\lambda = 532$  nm) pri kontroliranoj temperaturi od 25 °C. DLS mjerenja korištena su za određivanje relativne veličine micela. Veličina micela dobivena je iz raspodjele veličina čestica po volumenu, a dobiveni rezultati prikazani su kao srednje vrijednosti osam mjerenja sa standardnim devijacijama.

U dodiru s vodenim otopinama, većina čestica ima naboj na površini te između naboja i površine nastaje potencijal definiran kao zeta potencijal ( $\zeta$ ). Izračunava se iz elektroforetske pokretljivosti pomoću Henryeve jednadžbe:<sup>2,5,17</sup>

$$\zeta = \left( \frac{3\eta u}{2\varepsilon} \right) f(\kappa r) \quad (7)$$

gdje je  $u_{\pm}$  elektroforetska pokretljivost,  $\eta$  viskoznost,  $\varepsilon$  dielektrična konstanta, a  $f(\kappa r)$  Henryeva funkcija koja ovisi o polumjeru čestice ( $r$ ) i debljini difuznog dijela dvosloja tj. o Debyeovoj duljini ( $\kappa$ ).

Elektroforetska pokretljivost je također mjerena na foton korelacijskom spektrofotometru, Zetasizer Nano ZS, tvrtke Malvern, pomoću laser Doppler elektroforeze uz Smoluchowskovu aproksimaciju pri temperaturi od 25 °C. Zeta potencijal računa se iz elektroforetske pokretljivosti prema jednadžbi (7).<sup>17</sup>

### 3.3.4 Praćenje termičkih promjena pomoću stolića za grijanje i polarizacijskog mikroskopa (POM)

Polarizacijski mikroskop (POM) ima visok stupanj osjetljivosti na anizotropne uzorke te se koristi za kvantitativna i kvalitativna istraživanja usmjerena na širok raspon anizotropnih uzoraka. Dizajniran je za promatranje te fotografiranje optički anizotropnih uzoraka pod polariziranom svjetlosti, čime neke strukture postaju vidljivije. U ovome radu, fazni prijelazi i teksture PAT koje u svojoj strukturi sadrže željezo praćeni su pomoću polarizacijskog mikroskopa opremljenog grijaćim stolićem, sustavom za kontrolu temperature i digitalnom kamerom. Pod teksturom uzorka, podrazumijeva se slika tekućeg kristala pod mikroskopom s ukriženim polarizatorima, na kojoj su jasno vidljive granice različitih domena.<sup>20, 21</sup>

### 3.4 Obrada podataka

Iz mjerenja površinske napetosti i električne provodnosti određeni su sljedeći parametri:

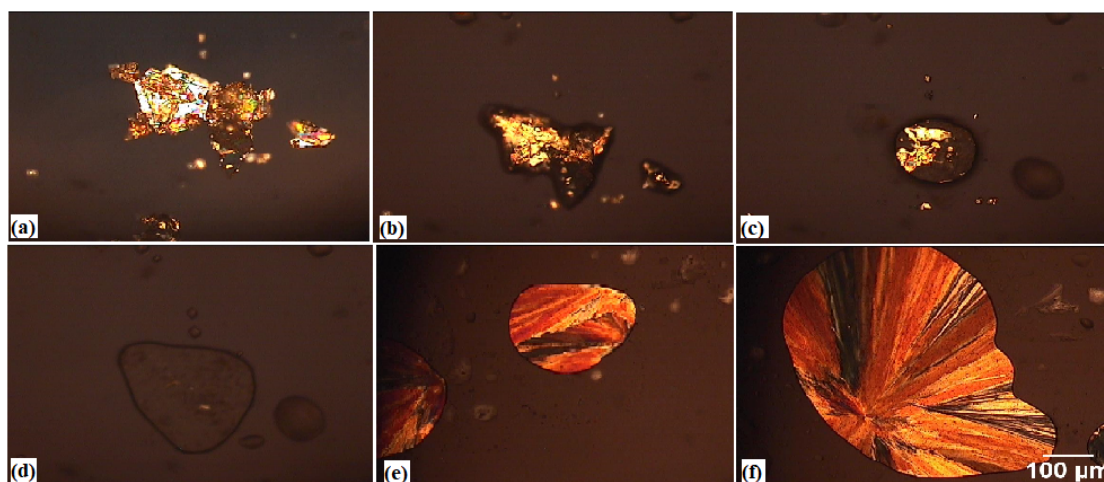
1.  $cmc_\gamma$  – kritična micelizacijska koncentracija, određena je iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom pomoću krivulje ovisnosti površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije PAT ( $\log c$ ).
2.  $cvc_\gamma$  – kritična vezikularna koncentracija, određena je iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom, iz padajućeg i horizontalnog dijela krivulje opisana ovisnošću površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije PAT ( $\log c$ ).
3.  $cmc_\kappa$  – kritična micelizacijska koncentracija, određena iz sjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom pomoću krivulje ovisnosti električne provodnosti ( $\kappa$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ).
4.  $pC_{20}$  – negativan logaritam koncentracije PAT potrebne da se, pri određenoj temperaturi, smanji površinska napetost otapala za  $20 \text{ mN m}^{-1}$ . Vrijednosti  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  pri temperaturama mjerenja uzete su iz literature.<sup>22</sup>
5.  $\gamma_{cmc}$  - površinska napetost pri  $cmc$  ( $\gamma_{cmc}$ ), predstavlja najveće smanjenje površinske napetosti u otopini PAT koje se može postići bez obzira na njezinu koncentraciju, a odgovara površinskoj napetosti pri  $cmc$ .



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

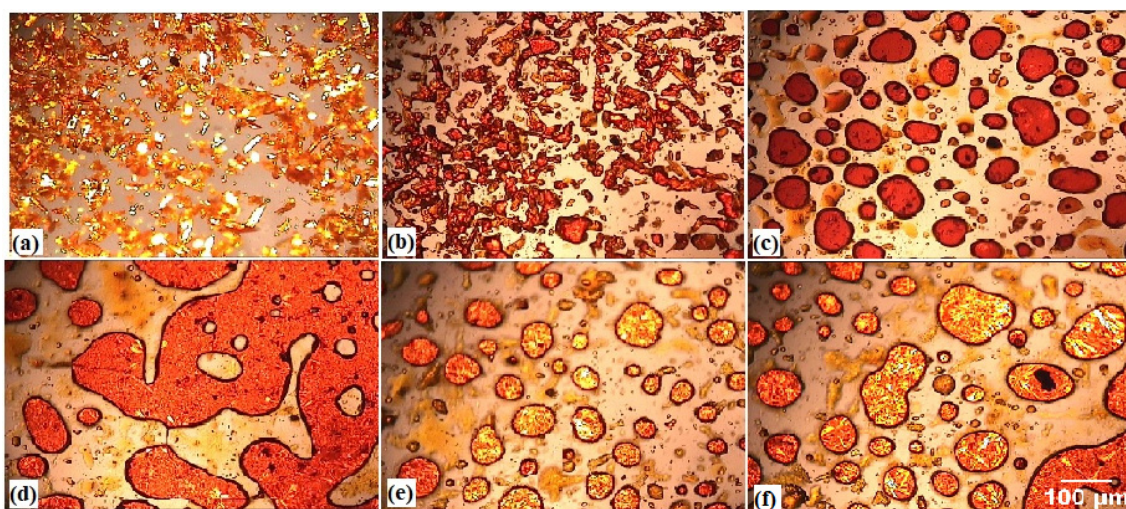
### 4.1 Termička svojstva

Pomoću stolića za grijanje i uz polarizirano svjetlo promatrane su morfološke promjene na sintetiziranim PAT izazvane povišenjem temperature. Tijekom grijanja (DP)[FeCl<sub>4</sub>] (Slika 20.) uočeno je da se kristalići počinju taliti pri 39°C, a uzorak se u potpunosti rastalio već pri 43°C. Hlađenjem na sobnoj temperaturi dolazi do djelomične ponovne kristalizacije pri 35°C.



**Slika 20.** Mikrografije (DP)[FeCl<sub>4</sub>] snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo pri sobnoj temperaturi (a), grijanju (b-d) i hlađenju (e-f) pri povećanju 10X.

Tijekom grijanja (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] (Slika 21.) uočeno je da se kristalići počinju taliti tek pri 140°C, a uzorak se u potpunosti rastalio pri 158°C. Hlađenjem na sobnoj temperaturi dolazi do djelomične ponovne kristalizacije pri 130°C.

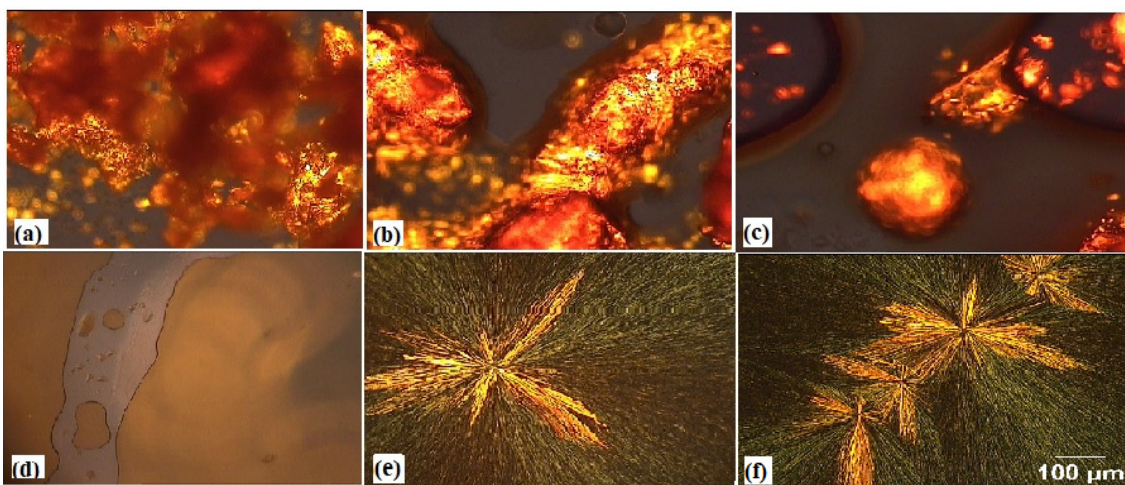


**Slika 21.** Mikrografije (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano

svjetlo pri sobnoj temperaturi (a), grijanju (b-e) i hlađenju (f) pri povećanju 10X.

Tijekom grijanja (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] (Slika 22.) uočeno je da se kristalići počinju taliti već pri 35°C, a uzorak se u potpunosti rastalio već pri 39°C. Hlađenjem na sobnoj temperaturi ne dolazi do ponovne kristalizacije te je uzorak ostavljen pola sata dolazi na -10 °C nakon čega je na mikrografijama uočena sferolitna morfologija.

Prilikom taljenja mnoge PAT ne prelaze izravno iz kristalnog u stanje izotropne taline. Umjesto prijelaza iz trodimenzionalnog uređenja kristala u neuređenu izotropnu talinu, javlja se jedan ili više faznih prijelaza, pri određenim temperaturama, koji rezultiraju nastajanjem različitih polimorfa i/ili tekuće kristalnih mezofaza. Prilikom grijanja sintetiziranih PAT nije opaženo takvo termičko ponašanje tj. nije uočena nikakva promjena u morfologiji i teksturi koja bi upućivala na pojavu polimorfa ili tekuće kristalne mezofaze. Za točniju i detaljniju analizu bilo bi potrebna napraviti termičku analizu diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Prilikom hlađenja kod svih analiziranih PAT opažena je sferolitna morfologija koja ukazuje na kristalizaciju iz više nukleacijskih centara.



**Slika 22.** Mikrografije (DDA)[BrCl<sub>3</sub>] snimljene optičkim mikroskopom uz polarizirano svjetlo pri sobnoj temperaturi (a), grijanju (b-d) i nakon hlađenja na -10 °C (e-f) pri povećanju 10X.

Usporedbom tališta sintetiziranih PAT može se uočiti da monomerna i dvolančana PAT imaju znatno niža tališta u usporedbi s dimernom PAT, (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>]. Prema određenim temperaturama tališta, (DP)[FeCl<sub>4</sub>] i (DDA)[BrCl<sub>3</sub>] klasificiraju se kao ionske tekućine. Općenito, ionske tekućine (IL) su elektroliti koji se zbog slabe koordinacije iona, koja je posljedica njihove asimetrične strukture, nalaze u tekućem agregatnom stanju pri

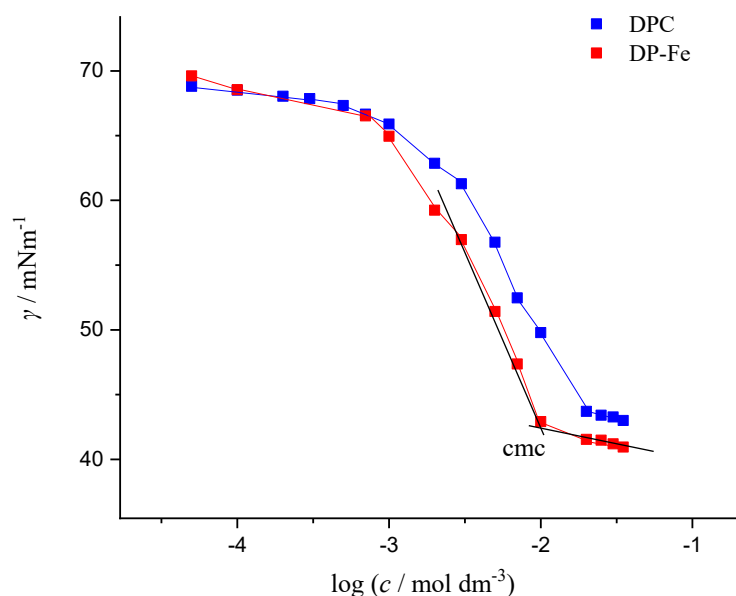
temperaturama nižim od 100 °C, a neke od njih su tekućine čak i pri sobnoj ili nižim temperaturama (engl. *Room Temperature Ionic Liquids*, RTIL). Odlikuju se niskim tlakom para, dobrom vodljivošću i visokom kemijskom, temperaturnom i elektrokemijskom stabilnošću. Mnoge ionske tekućine zapravo su amfifilne molekule s izraženom površinskom aktivnosti i sposobnošću asocijacije u otopinama. Te ionske tekućine pokazuju jednaka svojstva kao i konvencionalne PAT i nazivaju se površinski aktivnim ionskim tekućinama (engl. *surface active ionic liquids*, SAIL).<sup>6,9</sup>

Zbog prisutnosti željeza u molekulskoj strukturi, (DP)[FeCl<sub>4</sub>] i (DDA)[BrCl<sub>3</sub>], vjerojatno pripadaju magnetskim ionskim tekućinama koje posjeduju magnetska svojstva zbog prisutnosti paramagnetskih ili feromagnetskih iona.<sup>4</sup>

Prema podacima proizvođača, tališta ishodnih PAT znatno su viša u usporedbi sa sintetiziranim PAT koje u protonu sadrže željezo. DDAB se tali u temperaturnom intervalu 157 – 162 °C, dok talište DPC iznosi 66 – 70 °C. Za dimernu PAT,12-2-12, talište je određeno na 173 °C.<sup>2,23,24</sup>

## 4.2 Adsorpcija na površinu otopina/zrak

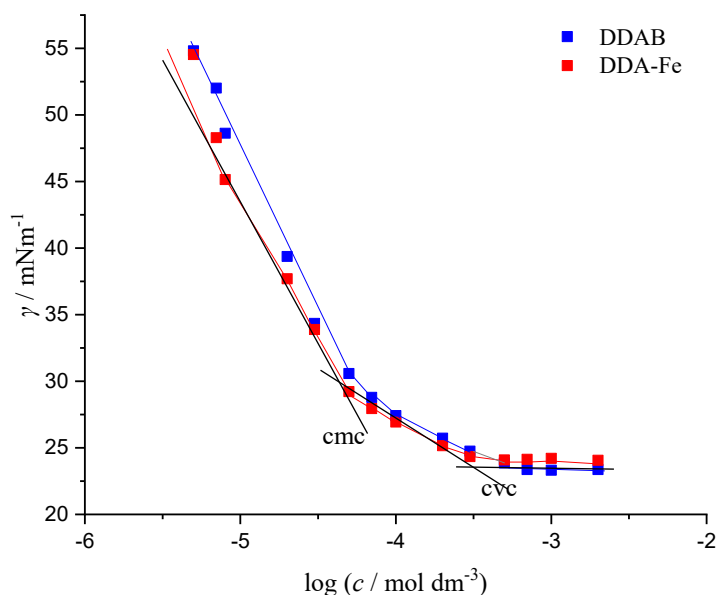
Na Slici 23., prikazana je ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije ( $\log c$ ) za (DP)[FeCl<sub>4</sub>], te ishodnu monomernu PAT, DPC. Krivulje ovisnosti pokazuju karakterističan tok za monomerne, konvencionalne PAT, smanjenje površinske napetosti povećanjem koncentracije PAT do cmc i konstantnu vrijednost pri koncentracijama većim od cmc.



**Slika 23.** Ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije PAT ( $\log c$ ) za (DP)[FeCl<sub>4</sub>], te ishodnu, monomernu PAT, DPC pri 25 °C.



Na Slici 24., prikazana je ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije ( $\log c$ ) za (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] te ishodnu dvolačanu PAT, DDAB. Krivulja ovisnosti  $\gamma$  o  $\log c$  ne pokazuje karakterističan oblik. Površinska napetost otopina smanjuje se povećanjem koncentracije obje istražene PAT do cmc, ali pri koncentracijama višim od cmc površinska napetost ne poprima konstantu vrijednost već se nastavlja smanjivati. Pri koncentracijama višim od cmc na krivulji se opaža drugi prekid koji odgovara kritičnoj vezikularnoj koncentraciji (cvc). Drugim riječima, već i mali porast koncentracije (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] i DDAB iznad cmc uzrokuje prijelaz asocijata iz malih, sferičnih micela u vezikule. Takvo fazno ponašanje posljedica je njegove dvolančane strukture. Zbog relativno dugačkih hidrofobnih lanaca u odnosu na malu hidrofilnu skupinu molekule (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] i DDAB favoriziraju asocijaciju u asocijate manje zakrivljenosti površine u odnosu na sferične micelle već pri relativno niskim koncentracijama. Općenito, dvolančane molekule PAT prema geometrijskom modelu i parametru pakiranja  $1/2 < P < 1$  favoriziraju asocijaciju u vezikule ili dvosloje.



**Slika 24.** Ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije PAT ( $\log c$ ) za (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] i ishodnu dvolačanu PAT, DDAB pri 25 °C.

Ovisnost površinske napetosti ( $\gamma$ ) o logaritmu koncentracije ( $\log c$ ) za dimernu PAT, (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>], nije određena zbog nedovoljne količine sintetiziranog uzorka.

Za procjenu učinkovitosti adsorpcije PAT na površini otopina/zrak koristi često se vrijednosti  $\gamma_{\text{cmc}}$  i  $pC_{20}$ .  $\gamma_{\text{cmc}}$  predstavlja najveće smanjenje površinske napetosti koje se može

postići u otopini određene PAT bez obzira na njezinu koncentraciju i odgovara vrijednosti površinske napetosti otopine PAT pri cmc. Vrijednost  $pC_{20}$  jednaka je negativnom logaritmu koncentracije PAT potrebne da smanji površinsku napetost otapala za  $20 \text{ mN m}^{-1}$  pri određenoj temperaturi. Što je veća vrijednost  $pC_{20}$ , veća je učinkovitost kojom se PAT adsorbira na površinu otopina/zrak odnosno što je vrijednost  $pC_{20}$  manja prijenos molekula PAT iz otopine na površinu otopina/zrak je nepovoljniji.<sup>22</sup>

Određene vrijednosti  $\gamma_{cmc}$  i  $pC_{20}$  za novosintetizirane i ishodne PAT prikazane su u Tablici 2. Učinkovitost u smanjenju površinske i međupovršinske napetosti važna je za primjenu PAT kao deterdženata, sredstva za kvašenje i pjenjenje itd. Iz prikazanih podataka vidljivo je da zamjene halogenidnih protuiona ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) s kompleksnim protuionom koji sadrži željezo u istraženim PAT ne utječe na parametre važne za adsorpciju, neovisno o strukturi površinski aktivnog kationa. Može se pretpostaviti da svi kompleksni protuioni otapanjem disociraju na  $\text{Fe}^{3+}$ , te halogenidne ione, što je vidljivo i iz smeđe boje svih priređenih otopina (nije prikazano) te znatno višim izmjerenim vrijednostima električne provodnosti (Slike 25., 26. i 27.). Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da prisutnost  $\text{Fe}^{3+}$  iona u otopini ne utječe značajnije na smanjenje odbojnih međudjelovanja ionskih skupina u adsorbiranom monosloju.

**Tablica 2.** Vrijednosti kritične micelizacijske (cmc) i vezikularne (cvc) koncentracije dobivene mjerenjem površinske napetosti i električne provodnosti, negativni logaritam koncentracije PAT ( $c / \text{mol dm}^{-3}$ ) potrebne da smanji površinsku napetost otapala za  $20 \text{ mN m}^{-1}$  ( $pC_{20}$ ) i površinska napetosti pri cmc ( $\gamma_{cmc}$ ) za sintetizirane i ishodne PAT pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

	$cmc_\gamma /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$cvc_\gamma /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$cmc_\kappa /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$cvc_\kappa /$ $\text{mol dm}^{-3}$	$\gamma_{cmc} /$ $\text{mN m}^{-1}$	$pC_{20}$
DDAB	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-	$4,5 \cdot 10^{-4}$	27,5	5,1
(DDA)[FeBrCl <sub>3</sub> ]	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	-	$3,9 \cdot 10^{-4}$	29,0	5,2
DPC	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-	43,0	2,10
(DP)[FeCl <sub>4</sub> ]	$1,3 \cdot 10^{-2}$	-	$7,4 \cdot 10^{-3}$	-	42,5	2,25
12-2-12	-	-	$8,9 \cdot 10^{-4*}$	-	-	-
(12-2-12)[Fe <sub>2</sub> OBr <sub>6</sub> ]	-	-	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-	-	-

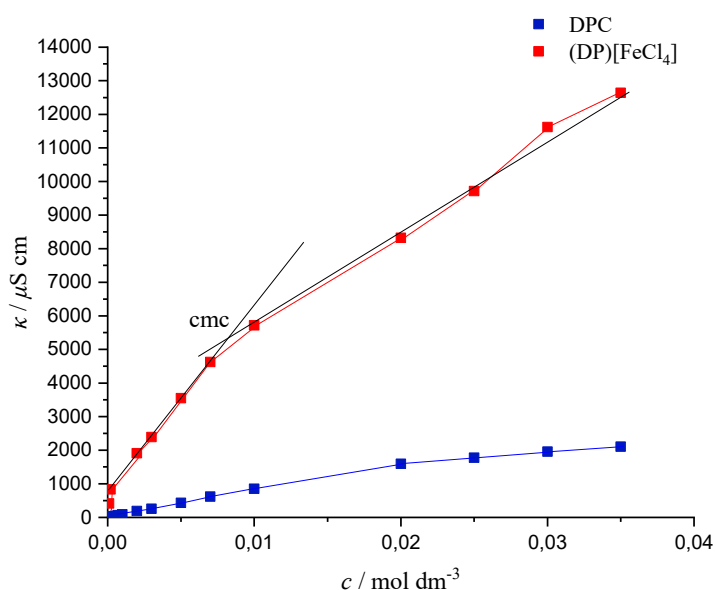
\*vrijednost  $cmc_\kappa$  za ishodnu, dimernu PAT, 12-2-12, preuzeta je iz završnog rada L. Zagorec.<sup>5</sup>

### 4.3 Asocijacija

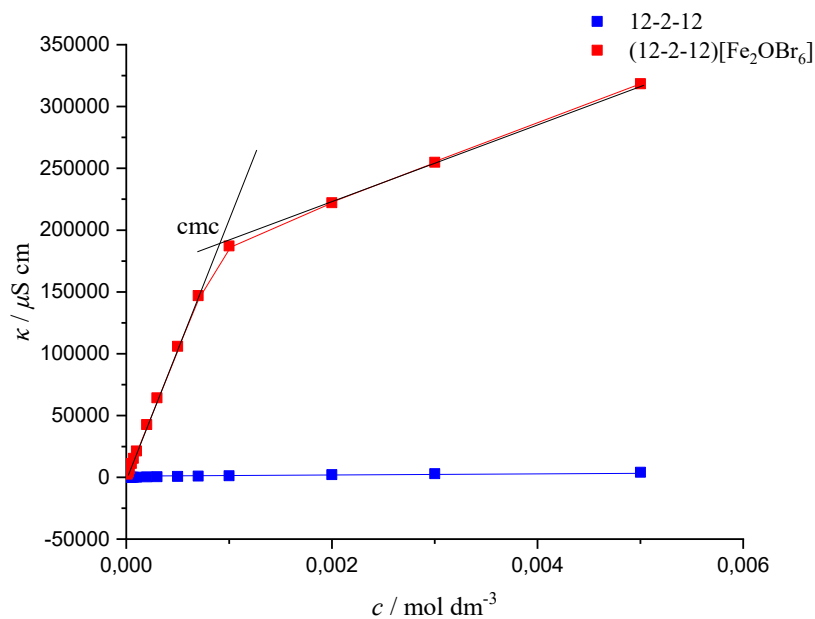
Iz krivulja ovisnosti  $\gamma$  o  $\log c$  (PAT) (Slike 23. i 24.) određene su vrijednosti  $\text{cmc}_\gamma$  iz presjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom pri malim i velikim koncentracijama PAT, odnosno iz padajućeg i horizontalnog dijela krivulje. Na pripadajućim krivuljama za dvolančane PAT, (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] i DDAB, iz drugog prekida pri višim koncentracijama, pomoću presjecišta pravaca, izračunata je kritičnoj vezikularnoj koncentraciji ( $\text{cvc}$ ). Svi dobiveni podaci prikazani su u Tablici 2.

Na Slikama 25. i 26. i 27. prikazane su ovisnost električne provodnosti ( $\kappa$ ) o koncentraciji ( $c$ ) za novosintetizirane PAT koje u protuionu sadrže željezo ((DP)[FeCl<sub>4</sub>], (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>], (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>]) te odgovarajuće ishodne PAT (DPC, 12-2-12, DDAB). Sve prikazane krivulje pokazuju tipičan oblik s dva linearno rastuća dijela različitih nagiba. Vrijednosti  $\text{cmc}_\kappa$  za monomernu i dimerne PAT određene su iz presjecišta pravaca dobivenih linearnom regresijom dijelova krivulje različitih nagiba (Tablica 2). Na krivuljama ovisnosti  $\kappa$  o koncentraciji za dvolančane PAT, (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] i DDAB (Slika 27.), prekid na krivulji odgovara  $\text{cvc}$  dok promjena u trendu provodnosti pri nižim koncentracijama nije uočen.

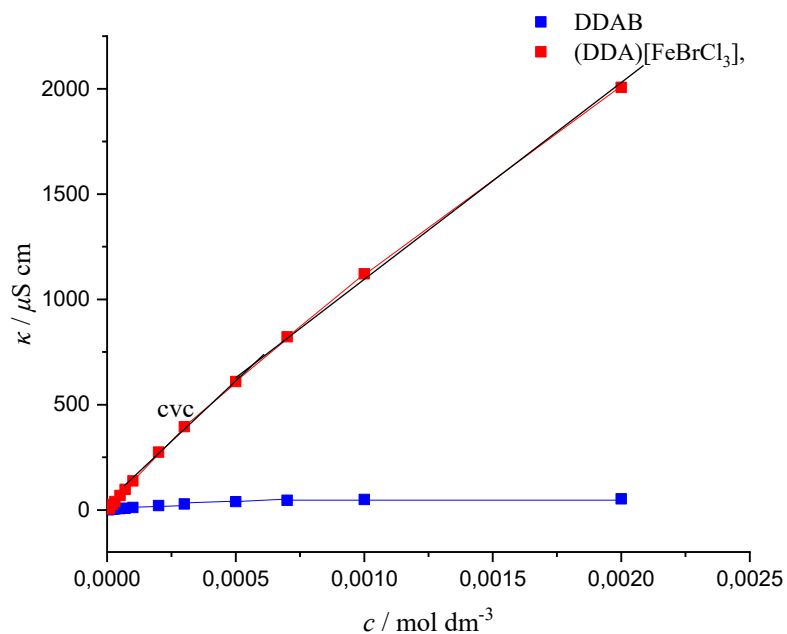
Male razlike u  $\text{cmc}$  vrijednostima određenim iz električne provodnosti ( $\text{cmc}_\kappa$ ) i površinske napetosti ( $\text{cmc}_\gamma$ ) posljedica su razlike u metodama određivanja. Dobivene vrijednosti  $\text{cmc}_\gamma$  i  $\text{cmc}_\kappa$  za ishodne PAT u dobrom su slaganju s literaturnim podacima.<sup>25, 26, 27</sup>



**Slika 25.** Ovisnost električne provodnosti ( $\kappa$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (DP)[FeCl<sub>4</sub>], te ishodnu monomernu PAT, DPC. pri 25°C.



**Slika 26.** Ovisnost električne provodnosti ( $\kappa$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>], te ishodnu dimernu PAT, 12-2-12 pri 25°C. Podaci za ishodnu PAT 12-2-12 su preuzeti iz završnog rada L. Zagorec.<sup>5</sup>

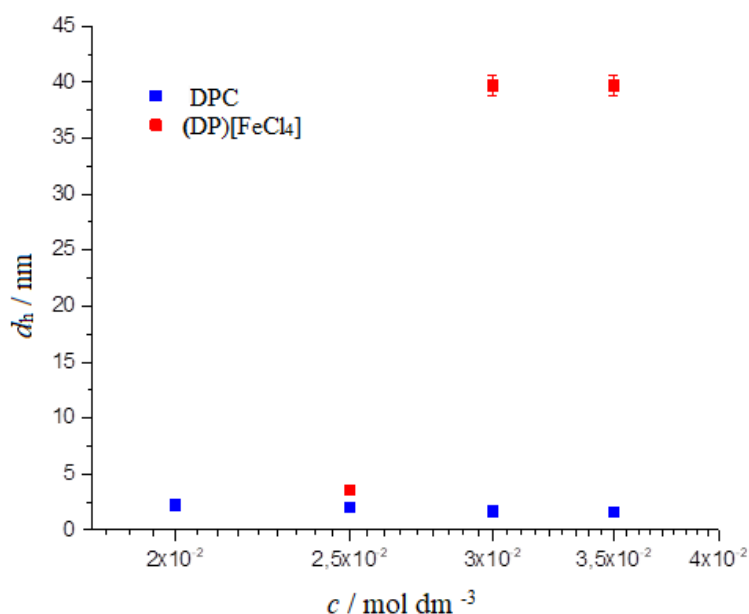


**Slika 27.** Ovisnost električne provodnosti ( $\kappa$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>], te ishodnu dvolančanu PAT, DDAB pri 25°C.

Iz određenih cmc i cvc vrijednosti vidljivo je da zamjene halogenidnih protuiona ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) s kompleksnim protuionom koji sadrži željezo u novosintetiziranim PAT ne utječe na asocijaciju, neovisno o strukturi površinski aktivnog kationa. 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 ugradnja željeza u protuion ne utječe značajno niti na cmc, niti na cvc vrijednosti nijedne istražene PAT.

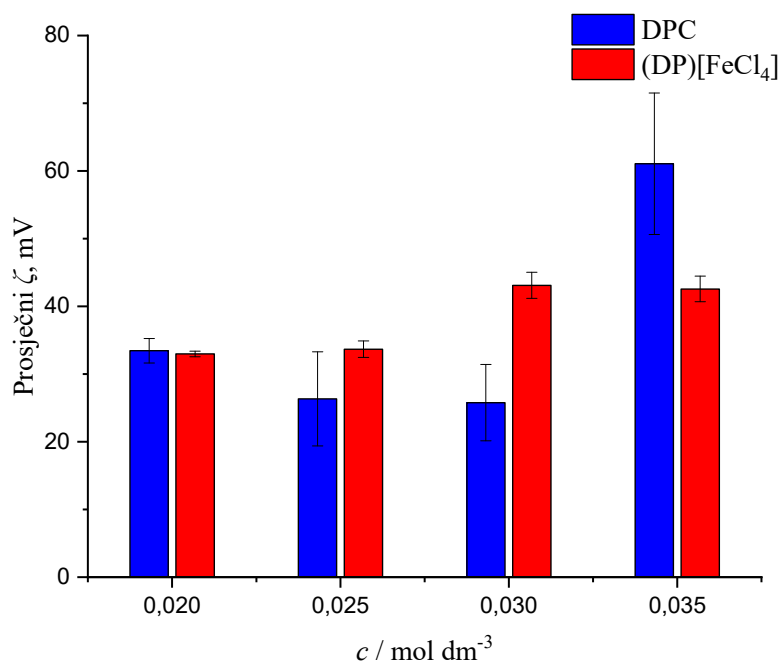
#### 4.4 Veličina i zeta potencijal micela

Promjena prosječnog hidrodinamičkog promjera ( $d_h$ ) micela monomernih PAT (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ] i DPC s koncentracijom prikazana je na Slici 28. Određene vrijednosti  $d_h \sim 2$  nm ukazuju na prisutnost malih, sferičnih micela u svim mjerenim sustavima ishodne PAT. To je u skladu s geometrijskim modelom i parametrom pakiranja za monomerne PAT koji predviđa asocijaciju u male, sferične micelle u razrijeđenim sustavima. Suprotno tome, u sustavima (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ] opažen je porast veličine asocijata s porastom koncentracije iz malih, sferičnih micela ( $d_h \sim 2$  nm) u vezikule ( $d_h \sim 40$  nm) pri najvišim koncentracijama. Sukladno tome, izmjerene vrijednosti zeta potencijala (Slika 29.) su više u odnosu na sustave ishodne PAT osim pri najvišoj koncentraciji, ukazujući na veću neutralizaciju naboja pri višim koncentracijama. Drugim riječima, veličina asocijata se povećava jer jače zasjenjenje elektrostatskih međudjelovanja ionskih skupina omogućuje ugradnju većeg broja monomera PAT. Planarna struktura piridinskog prstena također može olakšati asocijaciju u vezikule odnosno u asocijate manje zakrivljenosti površine u odnosu na male, sferične micelle.



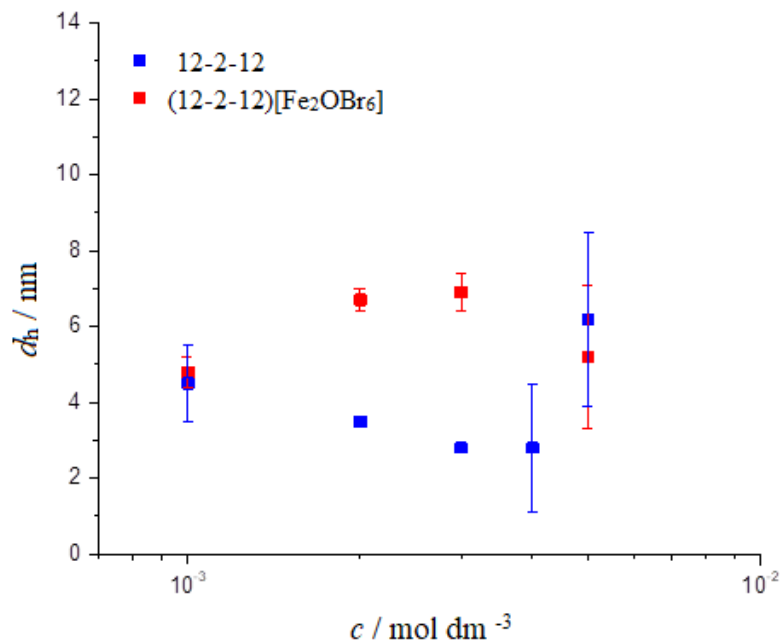
**Slika 28.** Ovisnost prosječnog hidrodinamičkog promjera ( $d_h$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ] te ishodnu monomernu PAT, DPC pri 25 °C.



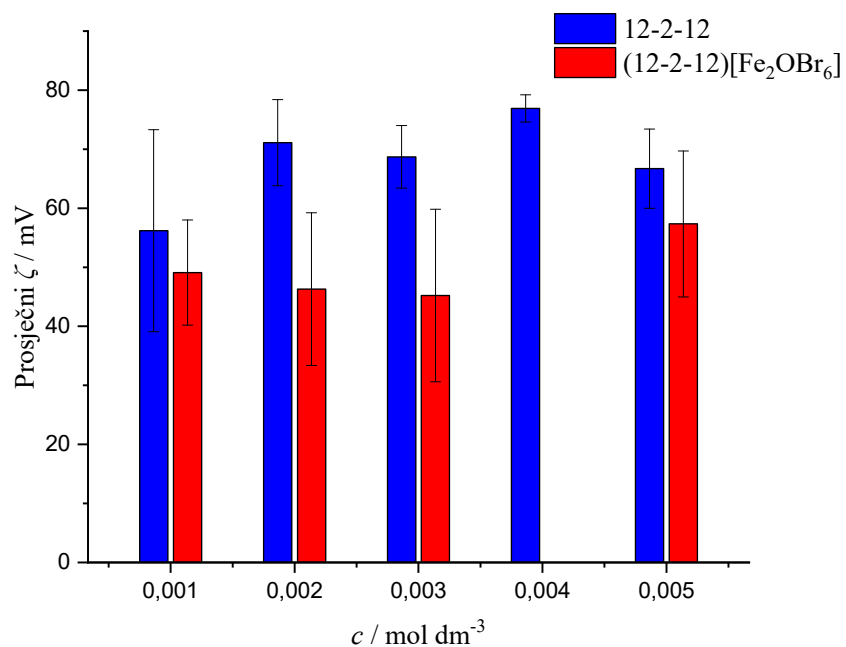


**Slika 29.** Ovisnost prosječnog zeta potencijala ( $\zeta$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (DP)[FeCl<sub>4</sub>] te ishodnu monomernu PAT, DPC pri 25 °C.

Promjena prosječnog hidrodinamičkog promjera ( $d_h$ ) micela dimernih PAT (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] i 12-2-12 s koncentracijom prikazana je na Slici 30. Iz prikazanih podataka vidljivo je da su vrijednosti  $d_h$  micela u svim sustavima (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] veće u odnosu na polaznu dimernu PAT, 12-2-12, s iznimkom najviše koncentracije gdje su mjerenja popraćena velikim standardnim devijacijama. Općenito, dimerne PAT s kratkim razmaknicama pri koncentracijama bliskim cmc asociraju u male, sferične micelle, a već pri malom povećanju koncentracije ili dodatkom elektrolita dolazi do prijelaza iz sferičnih u cilindrične micelle. U istraženim sustavima nije uočena bimodalna raspodjela veličina micela, tipična za pojavu cilindričnih, nesferičnih micela, ali uvođenje kompleksnog protuiona sa željezom u strukturu dimerne PAT dovodi do porasta u njihovoj veličini. Sukladno tome, izmjerene vrijednosti zeta potencijala (Slika 31.) su u svim (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] sustavima niže, ukazujući na veću neutralizaciju naboja.<sup>2,5</sup>



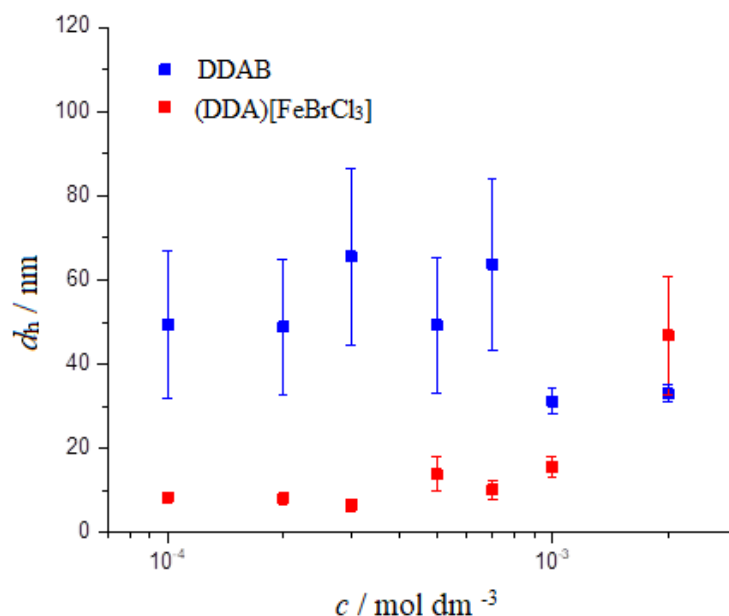
**Slika 30.** Ovisnost prosječnog hidrodinamičkog promjera ( $d_h$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>], te ishodnu dimernu PAT, 12-2-12 pri 25 °C. Podaci za ishodnu PAT 12-2-12 su preuzeti iz završnog rada L. Zagorec.<sup>5</sup>



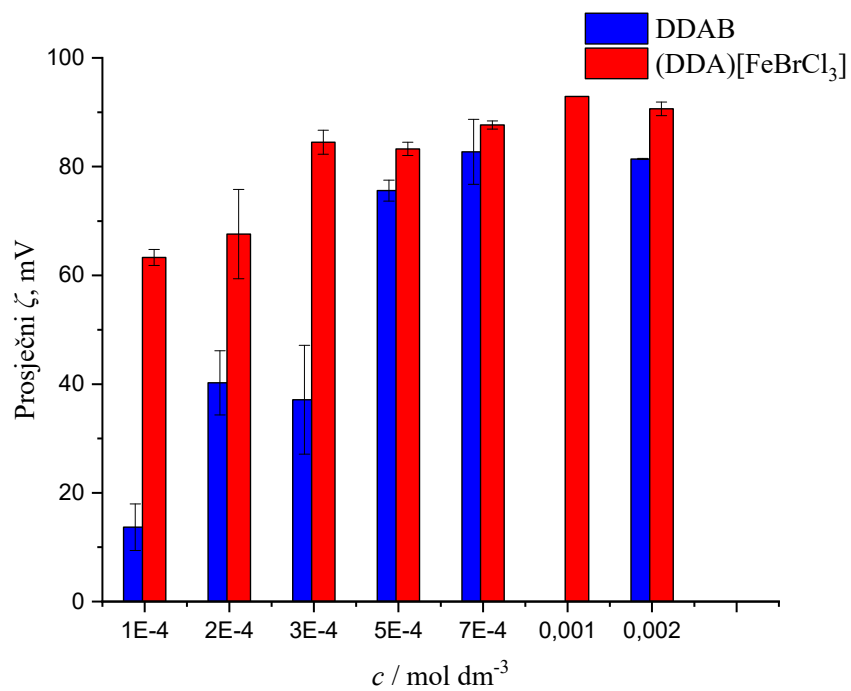
**Slika 31.** Ovisnost prosječnog zeta potencijala ( $\zeta$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (12-2-12)[Fe<sub>2</sub>OBr<sub>6</sub>] te ishodnu dimernu PAT, 12-2-12 pri 25 °C. Podaci za ishodnu PAT 12-2-12 su preuzeti iz završnog rada L. Zagorec.<sup>8</sup>

Promjena prosječnog hidrodinamičkog promjera ( $d_h$ ) micela dvolančanih PAT ((DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] i DDAB s koncentracijom prikazana je na Slici 32. Iz prikazanih podataka vidljivo je da su izmjerene veličine asocijata u navedenim sustavima jako različite. Neočekivano, pri svim koncentracijama ishodne PAT, DDAB, vrijednosti  $d_h \sim 40$ -50 nm odgovaraju vezikulama iako je pri najnižim koncentracijama očekivana asocijacija u male, sferične micelle. S. Šegota i sur. opisali su slična zapažanja, tj. da oba uočena prekida na krivulji ovisnosti  $\gamma$  o  $\log c$  (Slika 24.) odgovaraju kritičnim vezikularnim koncentracijama,  $c_{vc1}$  i  $c_{vc2}$ .<sup>28</sup>

Suprotno tome, u sustavima ((DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] opažen je porast veličine asocijata s porastom koncentracije od  $d_h \sim 8$  nm do  $d_h \sim 45$  nm pri najvišim koncentracijama. Sukladno tome, izmjerene vrijednosti zeta potencijala (Slika 33.) su u svim ((DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] sustavima više u odnosu na ishodnu PAT, ukazujući na manju neutralizaciju naboja na međupovršini asocijat/otopina što posljedično otežava ugradnju monomera i porast veličine asocijata.



**Slika 32.** Ovisnost prosječnog hidrodinamičkog promjera ( $d_h$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za ((DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>], te ishodnu dvolančanu PAT, DDAB pri 25 °C.



**Slika 33.** Ovisnost prosječnog zeta-potencijala ( $\zeta$ ) o koncentraciji PAT ( $c$ ) za (DDA)[FeBrCl<sub>3</sub>] te ishodnu dvolančanu PAT DDAB pri 25 °C.

## 5. ZAKLJUČAK

Istražen je utjecaj zamjene halogenidnog protuiona ( $\text{Br}^-$  ili  $\text{Cl}^-$ ) s kompleksnim protuionom koji sadrži željezo na osnovna fizikalno-kemijska svojstva strukturno različitih PAT: monomernih dodecilpiridinijeva klorida (DPC) i dodeciltrimetilamonijeva bromida (DTAB), dimerne, bis(*N,N*-dimetil-*N*-dodecil)etilen-1,2-diamonijeva dibromida (12-2-12) te dvolančane, didodecildimetilamonijeva bromida (DDAB). U tu svrhu sintetizirane su nove PAT: (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ], (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ] i (DDA)[ $\text{FeBrCl}_3$ ]. Sinteza reakcijom DTAB i  $\text{FeBr}_2$  u molarnom omjeru 1:1 rezultirala je produktom pastaste teksture. Prekristalizacijom niti na niskim temperaturama nije bilo moguće izolirati kruti produkt te sintetizirana PAT nije podvrgnuta daljnjoj fizikalno-kemijskoj karakterizaciji. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti slijedeće:

- sve novosintetizirane PAT, osim dimerne (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ], spadaju u skupinu površinski aktivnih ionskih tekućina (SAIL), a zbog prisutnosti željeza u protuionu vjerojatno po svojstvima spadaju također i u magnetske ionske tekućine (MIL),
- određene  $\gamma_{\text{cmc}}$  i  $pC_{20}$  vrijednosti, važne za procjenu učinkovitosti adsorpcije PAT na površinu otopina/zrak, za sve novosintetizirane PAT ne razlikuju se značajno od onih određenih za odgovarajuće ishodne PAT,
- isti trend opažen je i kod asocijacije, iz određenih cmc i cvc vrijednosti vidljivo je da zamjena halogenidnih protuiona s kompleksnim protuionom u novosintetiziranim PAT ne utječe značajno na njihove vrijednosti, u usporedbi s ishodnim PAT,
- rezultati dinamičkog i elektroforetskog raspršenja svjetlosti pokazali su da monomerna, (DP)[ $\text{FeCl}_4$ ] i dimerne, (12-2-12)[ $\text{Fe}_2\text{OBr}_6$ ] PAT pri istim koncentracijama asociiraju u veće asocijate, nižeg  $\zeta$  potencijala u odnosu na odgovarajuće ishodne PAT,
- budući da se može pretpostaviti da svi kompleksni protuioni novosintetiziranih PAT otapanjem disociraju na  $\text{Fe}^{3+}$ , te halogenidne ione, sustavi se ponašaju se kao da je otopinama ishodnih PAT dodan elektrolit. Dodatak elektrolita u otopine ionskih PAT smanjuje odbojna elektrostatska međudjelovanja ionskih skupina. Time se smanjuje optimalna površina koju zauzima molekula PAT na međupovršini, a povećava parametar pakiranja. Micele PAT tada rastu i mijenjaju oblik pa nastaju strukture manje zakrivljenosti. U otopinama ionskih PAT tako dodatkom elektrolita mogu nastati otvoreni i zatvoreni dvosloji (vezikule),
- izuzetak predstavljaju sustavi (DDA)[ $\text{FeBrCl}_3$ ] u kojima su opaženi manji asocijati u odnosu na ishodnu, dvolančanu PAT, DDAB.

## 6. LITERATURA

- (1) Jurašin, D., *Tekući kristali i njihova primjena u elektroničkim zaslonima i terapijskim sustavima*, Kemijski seminar, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, **2009**.
- (2) Jurašin, D., *Odnos strukture i svojstava kationskih, oligomernih površinski aktivnih tvari i katanionskih smjesa*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, **2010**.
- (3) Garg, P., Kaur, G., Chaudhary, G. R., Kaur, S., Gawali, S. W., Hassan, P. A., *Investigating the structural integrity of Bovine serum albumin in presence of newly synthesized metallosurfactants*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 164 (**2018**) 116–124
- (4) Wang, L., Dong, S., Hao, J., *Recent Progress of Magnetic Surfactants: Self-Assembly, Properties and Functions*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 35 (**2018**) 81–90.
- (5) Zagorec, L., *Dimerne površinski aktivne tvari s dvovalentnim prijelaznim metalima*, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, **2023**.
- (6) Buettner, C., S., Cognigni, A., Schröder, C., Bica-Schröder, K., *Surface-active ionic liquids: A review*, Journal of Molecular Liquids 347 (**2022**) 118160.
- (7) Myers, D., *Surfactant Science and Technology*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**.
- (8) 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.
- (9) Novak, S., *Međudjelovanje u smjesama natrijevog bis(2–etilheksil)sulfokcinata i 1-dodecil-3-metilimidazolijevog bromida*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zageb, **2015**.
- (10) *Critical micelle formation concentration explained*, <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge-hub/cmc/>
- (11) Dey, A., Banik, R., Ghosh, S., *Temperature Comparative Studies on Self-Assembly of Sodium Dodecyl Sulphate and Didodecyl Dimethyl Ammonium Bromide in Aqueous, Brine, and Trifluoroethanol Media*, Journal of Surfactants and Detergents 24 (**2021**) 459–472471.

- (12) Pandey, H., Rani, R., Agarwal, V., *Liposome and Their Applications in Cancer Therapy*, Brazilian Archives of Biology and Technology 59 (2016) e16150477
- (13) Garg, P., Kaur, G., Chaudhary, G. R., *Transition Metal Based Single Chained Surfactants: Synthesis, Aggregation Behavior and Enhanced Photoluminescence Properties of Fluorescein*, RSC Advances, 6 (2016) 108573–108582.
- (14) Lorenzetto, T., Fabris, F., Scarso, A., *Recent metallosurfactants for sustainable catalysis in water*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 64 (2023) 101689.
- (15) Kaur, G., Kumar, S., Dilbaghi, N., Kaur, B., Kant, R., Guru, S. K., Bhushan, S., Jaglan, S., *Evaluation of bishexadecyltrimethyl ammonium palladium tetrachloride based dual functional colloidal carrier as an antimicrobial and anticancer agent*, Dalton Transactions 45 (2016) 6582–6591
- (16) Fortenberry, A., Reed, D., Smith, A., Scovazzo, P., *Stability of Ionic Magnetic Surfactants in Aqueous Solutions: Measurement Techniques and Impact on Magnetic Processes*, Langmuir 35 (2019) 11843–11849
- (17) Nakić, N., *Stabilnost titanatnih nanožica u vodenom mediju*, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2015.
- (18) *Zetasizer Nano User Manual*, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire (UK), 2013. <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Malvern%20Zetasizer%20ZS%20DLS%20user%20manual.pdf>
- (19) *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>
- (20) *Hot Stage Optical Microscopy*, Improved Phama, <https://improvedpharma.com/hot-stage-optical-microscopy/>
- (21) Robinson, P. C., Davidson, M. W., *Polarized Light Microscopy*, MicroscopyU, *The source for microscopy education*. <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>
- (22) Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3. izd., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- (23) *Sigma-Aldrich, Didodecyldimethylammonium*

*bromide*:<https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/359025>

(24) *Sigma-Aldrich, 1-Dodecylpyridinium chloride hydrate:*

<https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/278602>

(25) 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 368 (2010) 119–128

(26) Mata, J., Varade, D., Bahadur, P., *Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants*, *Thermochimica Acta* 428 (2005) 147–155

(27) Manoli, S., Avranas, A., *Aqueous solutions of the double chain cationic surfactants didodecyldimethylammonium bromide and ditetradecyldimethylammonium bromide with Pluronic F68: Dynamic surface tension measurements*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436 (2013) 1060–1068.

(28) Šegota, S., Heimer, S., Težak, Đ., *New Catanionic Mixtures of Dodecyldimethylammonium Bromide/Sodium Dodecylbenzenesulphonate/Water I. Surface properties of dispersed particles*, *Colloids and surfaces A, Physicochemical and engineering aspects* 274 (2005) 91 – 99