

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОМЕРОВ ПАВ-БЛИЗНЕЦОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ 2D-МОНОСЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ/ГАЗ

Е.С. Карташинская^{1,2}

¹ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
283050, Россия, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70

²ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»
283001, Россия, Донецк, ул. Артема, 58
elenafofmina-ne@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.412

Аннотация: Представленная работа посвящена рассмотрению мономеров ПАВ-близнецов с неионогенной гидрофильной частью и различной структурой мостика, соединяющего углеводородные цепи. В зависимости от типа мостика возможна реализация двух условных конформаций мономеров: с «растянутым» и «компактным» мостиком в случае гибкой этоксилированной или жирной углеводородной цепочки и только с «растянутым» жестким мостиком в случае наличия в нем ароматического кольца. Длина всех трех типов мостиков в случае «растянутой» их конформации примерно одинакова для рассматриваемых бис-ПАВ и позволяет вертикально внедряться в образующуюся полость двум молекулам углеводородов. «Компактная» же конформация гибких мостиков обеспечивает реализацию внутримолекулярных $СН\cdots НС$ -взаимодействий между углеводородными цепями, которые не осуществляются в мономерах с «растянутой» конформацией мостика. Для выбранных конформаций мономеров были рассчитаны термодинамические параметры их образования. Для конформеров ПАВ-близнецов образование структур с «компактным» мостиком является более выгодным по энергии Гиббса за счет реализации внутримолекулярных $СН\cdots НС$ -взаимодействий между гидрофобными цепями дифильного соединения. Сравнение вкладов внутримолекулярных $СН\cdots НС$ -взаимодействий в энтальпию и энтропию образования бис-ПАВ с этиленоксидным мостиком в «компактной» конформации с аналогичными вкладами межмолекулярных $СН\cdots НС$ -взаимодействий для диоксиэтилированных спиртов выявило хорошее согласование. Это показывает одинаковую природу $СН\cdots НС$ -взаимодействий, возникающих как внутри молекулы с двумя углеводородными цепями, так и между двумя молекулами ПАВ с одной углеводородной цепью.

Ключевые слова: ПАВ-близнецы, мономер, энтальпия, абсолютная энтропия, энергия Гиббса образования, $СН\cdots НС$ -взаимодействия.

1. Введение

Димерные поверхностно-активные вещества (бис-ПАВ, ПАВ-близнецы) отличаются от традиционных ПАВ своим строением, в частности, их можно представить в виде двух обычных дифильных молекул, соединенных так называемым мостиком (спейсером). Одними из первых упоминаний о димерных ПАВ являются работы Бантона и сотр. [1], где авторы рассматривали мицеллярный катализ реакций нуклеофильного замещения и декарбоксилирования. В этой работе авторы исследовали катионное бис-ПАВ, состоящее из двух молекул бромид

алкилдиметиламмония, соединенных между собой по атому азота алкильным спейсером. Позже, такие соединения привлекли большое внимание исследователей благодаря их необычным свойствам. Например, одним из исключительных свойств димерных ПАВ является то, что их критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) имеет значение на порядок ниже, чем для соответствующего мономерного ПАВ [2]. Это делает их исключительными солюбилизаторами [3, 4], хотя до сих пор в промышленных масштабах на рынке такие ПАВ не были представлены. Тем не менее, они продолжают привлекать интерес исследователей в сфере флотации, защиты от коррозии, получения частиц благородных металлов и мезопористых материалов [5-7].

Следует отметить, что многообразие структуры и свойств монослоев и мицелл димерных ПАВ во многом определяется типом гидрофильных «голов» их молекул, структурой, типом и длиной мостика, равно как и гидрофобных цепей. В целом, авторы работ [8, 9] обобщают, что димерные ПАВ с гибким гидрофильным мостиком имеют тенденцию к лучшему агрегированию, чем соединения с жестким гидрофобным мостиком.

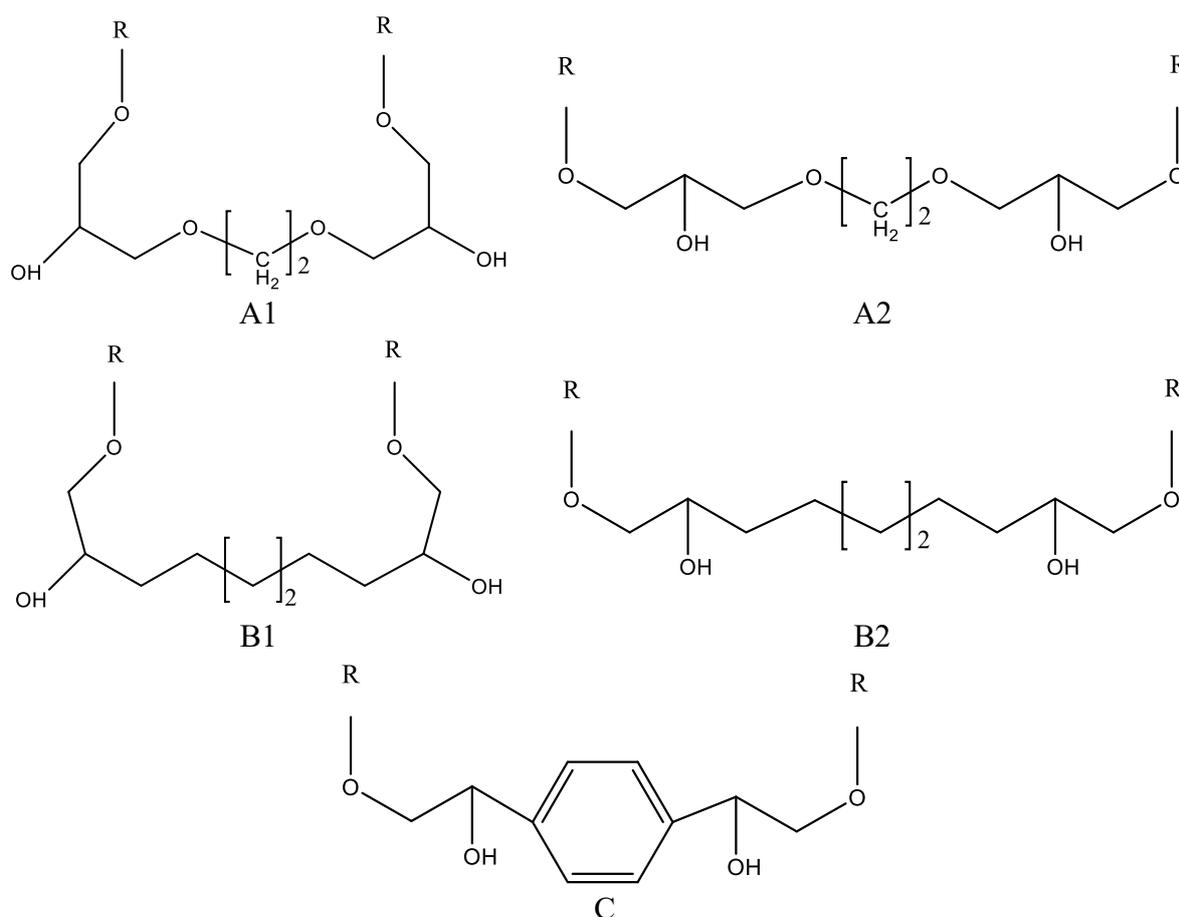


Рис. 1. Строение димерных ПАВ, рассматриваемых в данной работе (R – углеводородная цепь C_nH_{2n+1} с $n = 8-17$).

В современной литературе большинство экспериментальных исследований димерных ПАВ посвящено изучению их мицеллообразования, расчету ККМ и анализу факторов, влияющих на данный процесс [10]. В то время как пленкообразование этих соединений на различных межфазных поверхностях освещено существенно меньше [11-13], особенно в рамках различного рода моделирований. При этом среди объектов исследования, как правило, выступают катионные димерные ПАВ, поведение же анионных и неионогенных представителей этого класса соединений существенно менее исследовано.

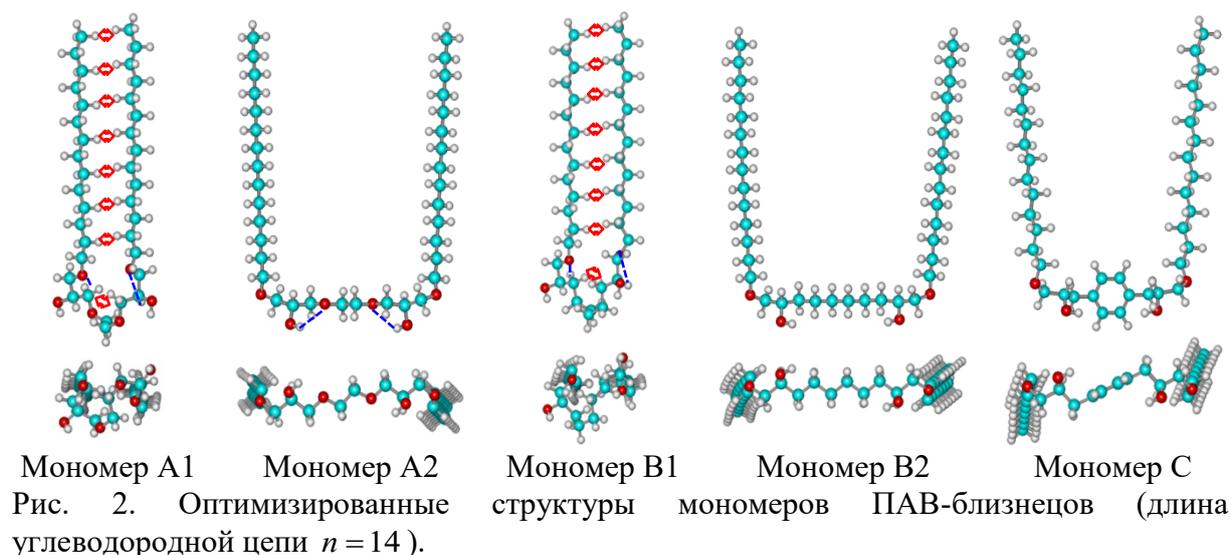
Ранее группой Высоцкого [14] был неоднократно апробирован квантово-химический подход к описанию термодинамических и структурных параметров пленкообразования обычных неионогенных ПАВ. Поэтому было бы интересным рассмотреть зависимость термодинамических параметров кластеризации неионогенных димерных ПАВ от длины их цепи, типа мостика и присутствия углеводов на поверхности воды. В качестве первого этапа для столь масштабных расчетов в представленной работе ставится следующая цель – провести конформационный анализ мономеров трех типов димерных ПАВ с одинаковой длиной мостика, но его разным составом и строением (см. рис. 1), и выполнить расчет термодинамических параметров образования выбранных структур мономеров.

2. Объект и метод исследования

Объектами исследования выбраны димерные неионогенные ПАВ с гибкими мостиками на основе этилеоксидных фрагментов и жирной углеводородной цепи (соединения *A* и *B* на рис. 1), а также жестким мостиком, содержащим ароматическое кольцо (соединение *C* на рис. 1). Длина всех трех типов мостиков примерно одинакова для случая, когда гибкие мостики находятся в максимально растянутом состоянии.

Следует отметить, что здесь рассматриваются структуры ПАВ-близнецов, в которых углеводородные цепи ориентируются вертикально относительно гидрофильной части ПАВ. В литературе имеются данные относительно так называемой площади отрыва (A_L) и предельной площади (A_∞) различных димерных ПАВ. Площадь отрыва – это значение площади, приходящейся на молекулу ПАВ на π -*A* изотерме, где кривая выходит из базовой линии. Это означает, что димерное ПАВ может занимать различную площадь на межфазной поверхности в зависимости от создаваемого поверхностного давления. Различная площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ-близнецов, в целом может быть обеспечена как длиной мостика и его конформационными особенностями, так и ориентированием углеводородных цепей, отличным от вертикального, относительно

межфазной поверхности. В дальнейших исследованиях будет рассматриваться возможность образования конденсированных дифильных монослоев, где молекулы ПАВ организованы максимально упорядочено. Это позволяет сейчас остановиться только на таких структурах мономеров, в которых углеводородные цепи находятся в линейной конформации и вертикально ориентируются относительно межфазной поверхности. Структуры таких мономеров приведены на рис. 2. При этом для ПАВ с гибкими мостиками рассмотрены два варианта их конформационных особенностей: с «растянутым» и «компактным» строением (обозначаются цифрами 1 и 2 в названиях мономеров соответственно).



Для расчетов был использован программный пакет Морас 2000 [15] с применением квантово-химического полуэмпирического метода РМЗ [16]. Данный метод параметризован по теплотам образования [17]. Несмотря на переоценку силы $CH \cdots HC$ -взаимодействий между гидрофобными цепями молекул ПАВ [18], все же он адекватно описывает экспериментальные данные относительно термодинамических и структурных параметров образования монослоев различных классов дифильных соединений, что было продемонстрировано в предыдущих работах на примере более чем десяти классов поверхностно-активных веществ [14]. Это позволяет в настоящей работе применить квантово-химический полуэмпирический метод РМЗ для описания термодинамических и структурных характеристик мономеров неионогенных ПАВ-близнецов.

Следует отметить также, что оптимизация структур ПАВ и расчет их термодинамических характеристик образования был проведен в вакууме, исходя из близости результатов для вакуума и воздуха ввиду близких значений их диэлектрических проницаемостей. Влияние же воды было учтено опосредованно через ее растягивающее и ориентирующее действие

на молекулы ПАВ. Более подробно о положениях модели расчетов для описания 2D-кластеризации ПАВ написано в работе [19], и, поскольку настоящая работа посвящена только мономерам ПАВ-близнецов, то здесь она не рассматривается детально.

3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим подробнее структурные особенности мономеров ПАВ-близнецов, содержащих $-O(CH_2)_2O-$ фрагмент в гидрофильной части. В «растянутых» мономере ПАВ гидрофильная часть молекулы имеет максимально вытянутую линейную конформацию. Торсионные углы гидроксильных групп «голов» составляют 60° , что позволяет образовывать две внутримолекулярные водородные связи между атомами водорода гидроксильных групп и атомами кислорода $-O(CH_2)_2O-$ фрагмента мостика (обозначены синими пунктирными линиями на рис. 2). Торсионные углы, определяющие вертикальное положение углеводородных цепей (см. рис. 3 а), $\angle C_1-C_2-O_1-C_3$, $\angle C_2-O_1-C_3-C_4$ и $\angle O_1-C_3-C_4-C_5$ составили 78° , 64° и -159° соответственно. Отметим, что в молекуле рассматриваемого ПАВ имеется два хиральных центра – это атомы углерода, к которым присоединена гидроксильная группа. В этом случае приведенный энантиомер является правовращающим. Хотя, как показали исследования Сумида и соавт. [11], на адсорбционное поведение этого типа димерных ПАВ оптические различия в хиральных центрах практически никак не сказываются в пределах погрешности измерений.

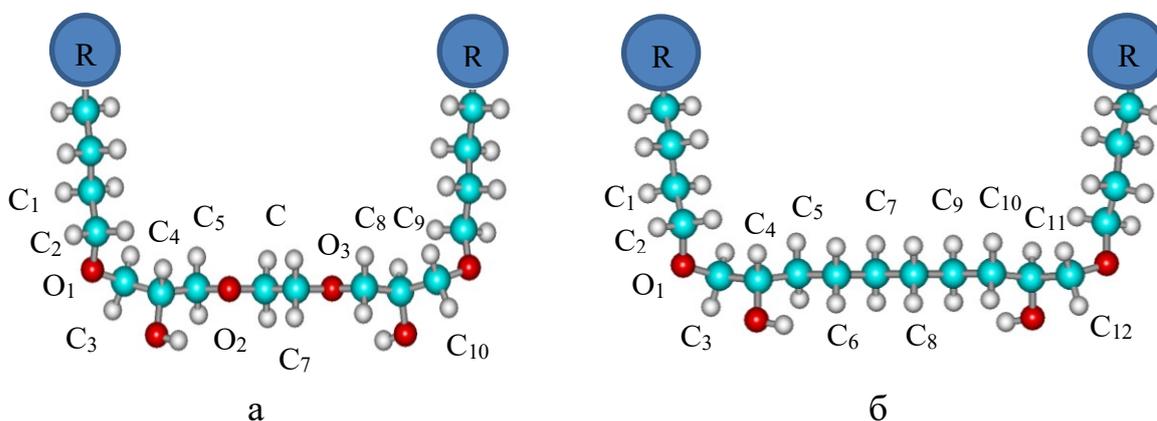


Рис. 3. Строение гидрофильной «головы» мономеров бис-ПАВ с гибким этиленоксидным (а) и жирным углеводородным (б) мостиком (R – углеводородный «хвост»).

Значения торсионных углов жирных цепей для «растянутых» мономеров ПАВ-близнецов с жирным углеводородным мостиком практически совпадают с таковыми для вышеописанных мономеров с этиленоксидным мостиком (см. рис. 3 б). Разница в величинах торсионных углов не превышает 1° . Аналогичные значения присущи и для бис-ПАВ с

жестким бензольным мостиком. Для компактных мономеров с этиленоксидным и жирным углеводородным мостиком значения описанных выше торсионных углов составили: $\angle C_1 - C_2 - O_1 - C_3 = -65^\circ$ и -66° , $\angle C_2 - O_1 - C_3 - C_4 = 176^\circ$, а также $\angle O_1 - C_3 - C_4 - C_5 = 75^\circ$ и -84° соответственно. Сам гибкий мостик характеризуется величинами торсионных углов, приведенными в Таблице 1. Эти величины торсионных углов обеспечивают такое строение мостиков, что в них реализуется по одному межмолекулярному $CN \cdots HC$ -взаимодействию между атомами водорода при атомах углерода C_5 и C_8 для этиленоксидного мостика и C_5 и C_{10} для жирного углеводородного соответственно. Кроме того, компактное строение гибких мостиков обеспечивает реализацию внутримолекулярных $CN \cdots HC$ -взаимодействий между углеводородными цепями, которые не осуществляются в мономерах «растянутой» конформации мостика (обозначены красными стрелками на рис. 2).

Таблица 1. Величины торсионных углов гибких мостиков.

Торсионный угол	Величина	Торсионный угол	Величина
Этиленоксидный мостик		Жирный углеводородный мостик	
$\angle C_3 - C_4 - C_5 - O_2$	180°	$\angle C_3 - C_4 - C_5 - C_6$	176°
$\angle C_4 - C_5 - O_2 - C_6$	-99°	$\angle C_4 - C_5 - C_6 - C_7$	-105°
$\angle C_5 - O_2 - C_6 - C_7$	66°	$\angle C_5 - C_6 - C_7 - C_8$	66°
$\angle O_2 - C_6 - C_7 - O_3$	-128°	$\angle C_6 - C_7 - C_8 - C_9$	-131°
$\angle C_6 - C_7 - O_3 - C_8$	77°	$\angle C_7 - C_8 - C_9 - C_{10}$	69°
$\angle C_7 - O_3 - C_8 - C_9$	-170°	$\angle C_8 - C_9 - C_{10} - C_{11}$	-123°
$\angle O_3 - C_8 - C_9 - C_{10}$	170°	$\angle C_9 - C_{10} - C_{11} - C_{12}$	169°

Для описанных оптимизированных структур ПАВ-близнецов с длиной цепи от 8 до 17 углеродных атомов были рассчитаны энтальпия, абсолютная энтропия и энергия Гиббса их образования. При расчетах значений абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования мономеров была принята во внимание средняя поправка на свободное вращение одного метиленового звена в алкильных цепях $6,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ [20], которая не учитывается при квантово-химических расчетах. Расчет показал, что образование «компактных» структур мономеров с гибким мостиком более предпочтительно по энергии Гиббса, что, видимо, обусловлено наличием внутримолекулярных $CN \cdots HC$ -взаимодействий между углеводородными цепями. Это согласуется с расчетами, проведенными для диалкилзамещенных меламина [21], показавшими большую энергетическую выгодность образования структур мономеров, в которых реализуется «а»-тип внутримолекулярных $CN \cdots HC$ -

взаимодействий.

Как и ранее, для рядов мономеров всех дифильных соединений были построены частные корреляционные зависимости их термодинамических параметров образования от длины цепи. В случае же структур с «компактными» мостиками имеется возможность также выделить и вклады внутримолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий, реализующихся между цепями ПАВ (K'_a):

– для структур А1:

$$\Delta H_{298,mon}^0 = -(45,80 \pm 0,17) \cdot n - (9,70 \pm 0,34) \cdot K'_a - (1038,48 \pm 0,37)$$
$$[S = 0,27 \text{ кДж/моль}; N = 10], \quad (1)$$

$$S_{298,mon}^0 = (63,14 \pm 3,95) \cdot n - (12,72 \pm 8,02) \cdot K'_a + (529,36 \pm 8,83)$$
$$[S = 6,24 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; N = 10], \quad (2)$$

$$\Delta G_{298,mon}^0 = (16,60 \pm 1,31) \cdot n - (5,91 \pm 2,66) \cdot K'_a - (811,82 \pm 2,93)$$
$$[S = 2,07 \text{ кДж/моль}; N = 10], \quad (3)$$

– для структур В1:

$$\Delta H_{298,mon}^0 = -(45,97 \pm 0,02) \cdot n - (9,13 \pm 0,04) \cdot K'_a - (823,04 \pm 0,04)$$
$$[S = 0,03 \text{ кДж/моль}; N = 10], \quad (4)$$

$$S_{298,mon}^0 = (71,34 \pm 1,17) \cdot n - (35,39 \pm 2,37) \cdot K'_a + (542,17 \pm 2,61)$$
$$[S = 1,84 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}; N = 10], \quad (5)$$

$$\Delta G_{298,mon}^0 = (13,98 \pm 0,35) \cdot n + (1,41 \pm 0,72) \cdot K'_a - (417,04 \pm 0,79)$$
$$[S = 0,56 \text{ кДж/моль}; N = 10], \quad (6)$$

где S – стандартное отклонение, N – объем выборки. Коэффициенты соответствующих корреляций превышали 0,9999.

Отметим, что в приведенных регрессиях вклады метиленовых фрагментов имеют удвоенное значение, поскольку рассматриваемые ПАВ содержат две углеводородные цепи. Вклады одного метиленового фрагмента в $\Delta H_{298,mon}^0$ и $S_{298,mon}^0$ довольно близки с таковыми для диалкилзамещенных меламина [21], для которых они составляют $-23,63$ кДж/моль и $23,87$ Дж/(моль·К) соответственно. Заметим, что энергетические вклады в $\Delta H_{298,mon}^0$ внутримолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий для компактных структур мономеров димерных ПАВ с углеводородным и этиленоксидным мостиком близки, но в 1,5 раза превышают соответствующие вклады для дизамещенных меламина. А для $S_{298,mon}^0$ соответствующие вклады внутримолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий очень разнятся: для компактных структур димерных ПАВ с этиленоксидным и углеводородным мостиком они имеют отрицательное значение и отличаются почти в 3 раза, а для дизамещенных меламина этот вклад численно равен таковому для ПАВ-близнецов с этиленоксидным

мостиком, но с обратным знаком. Такая неоднозначная картина едва ли поддается обоснованию. Логично предположить, что возникновение внутримолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий будет понижать абсолютную энтропию молекулы ПАВ по сравнению с аналогичной молекулой, в которой углеводородные цепи разобщены. Для проверки этого предположения можно также провести регрессионный анализ абсолютной энтропии образования ряда димеров какого-либо типичного ПАВ, например диоксиэтилированных спиртов от их длины цепи и числа межмолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий. Для этих классических неионогенных ПАВ удлинение на один метиленовый фрагмент каждой цепи дает приращение абсолютной энтропии на уровне 57,27 Дж/(моль·К), а одного межмолекулярного $CH\cdots HC$ -взаимодействия – на уровне –12,93 Дж/(моль·К), что прекрасно согласуется с соответствующим значением для бис-ПАВ с этиленоксидным мостиком в «компактной» конформации. Это показывает одинаковую природу $CH\cdots HC$ -взаимодействий, возникающих как внутри молекулы с двумя углеводородными цепями, так и между двумя молекулами ПАВ. С этой точки зрения диалкилзамещенные меламина абсолютно выпадают из ряда рассматриваемых димерных ПАВ.

Можно пренебречь наличием внутримолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий в рассматриваемых структурах ПАВ-близнецов с «компактной» конформацией мостика, и провести регрессионный анализ энтальпии, абсолютной энтропии и энергии Гиббса образования. Тогда можно видеть, что соответствующие угловые коэффициенты, характеризующие приращение цепей на один метиленовый фрагмент, для всех ПАВ довольно близки (см. Таблицу 2).

В любом случае при дальнейшем рассмотрении процесса агрегирования димерных ПАВ имеет смысл учитывать лишь возникающие между мономерами межмолекулярные $CH\cdots HC$ -взаимодействия, поскольку при расчете термодинамических параметров кластеризации из параметров для ассоциата следует вычесть параметры для мономера, умноженные на число мономеров в этом кластере. При этом реализуются ли в самом мономере внутримолекулярные $CH\cdots HC$ -взаимодействия или нет, значения иметь не будет.

Следует отметить, что структуры мономеров ПАВ-близнецов с «растянутой» конформацией мостика способны к агрегированию с двумя молекулами алканов. Длина мостика как раз позволяет вертикально разместиться в имеющемся пространстве между двумя гидрофобными «хвостами» двум молекулам алканов с длиной цепи на два углеродных атома короче. Это дает возможность рассматривать совместную агрегацию алканов с ПАВ-близнецами на межфазной поверхности вода/пар алканов.

В то время как агрегация ПАВ-близнецов с «компактной» конформацией мостика не даст такой возможности. Поэтому в дальнейшем было бы интересно сравнить, как будет протекать кластеризация рассмотренных конформаций ПАВ на межфазных поверхностях вода/воздух и вода/пар алканов.

Таблица 2. Корреляционные уравнения вида $y = (a \pm \Delta a) \cdot n + (b \pm \Delta b)$ для мономеров бис-ПАВ (объем выборки $N = 10$), где n – число углеродных атомов в углеводородных цепях, $R > 0,9998$.

Условные обозначения конформера	Характеристика	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	S
С гибким этиленоксидным мостиком				
A1	$\Delta H_{298,mon}^0$, кДж/моль	$-50,50 \pm 0,30$	$-1038,19 \pm 3,79$	2,68
	$S_{298,mon}^0$, Дж/(моль·К)	$56,98 \pm 0,75$	$530,13 \pm 9,62$	6,81
	$\Delta G_{298,mon}^0$, кДж/моль	$13,73 \pm 0,28$	$-811,55 \pm 3,57$	2,53
A2	$\Delta H_{298,mon}^0$, кДж/моль	$-45,36 \pm 0,01$	$-1029,85 \pm 0,17$	0,13
	$S_{298,mon}^0$, Дж/(моль·К)	$58,10 \pm 0,55$	$645,58 \pm 7,00$	4,96
	$\Delta G_{298,mon}^0$, кДж/моль	$18,54 \pm 0,17$	$-837,61 \pm 2,21$	1,56
С гибким углеводородным мостиком				
B1	$\Delta H_{298,mon}^0$, кДж/моль	$-50,40 \pm 0,28$	$-822,49 \pm 3,55$	2,51
	$S_{298,mon}^0$, Дж/(моль·К)	$54,18 \pm 1,09$	$544,32 \pm 13,97$	9,89
	$\Delta G_{298,mon}^0$, кДж/моль	$14,66 \pm 0,07$	$-417,54 \pm 0,92$	0,65
B2	$\Delta H_{298,mon}^0$, кДж/моль	$-45,36 \pm 0,01$	$-839,61 \pm 0,07$	0,05
	$S_{298,mon}^0$, Дж/(моль·К)	$55,97 \pm 0,48$	$648,63 \pm 6,15$	4,36
	$\Delta G_{298,mon}^0$, кДж/моль	$19,17 \pm 0,14$	$-465,75 \pm 1,85$	1,31
С жестким ароматическим мостиком				
C	$\Delta H_{298,mon}^0$, кДж/моль	$-45,35 \pm 0,01$	$-648,23 \pm 0,09$	0,06
	$S_{298,mon}^0$, Дж/(моль·К)	$57,76 \pm 0,28$	$616,73 \pm 3,58$	2,54
	$\Delta G_{298,mon}^0$, кДж/моль	$18,65 \pm 0,09$	$-508,49 \pm 1,13$	0,80

4. Заключение

В настоящей работе рассмотрены конформационные особенности мономеров ПАВ-близнецов, способные к агрегированию при формировании пленок Ленгмюра на межфазных поверхностях вода/воздух и вода/пар алканов. Показано, что образование мономеров бис-ПАВ с «компактным» строением мостика является более энергетически

выгодным, вероятно, за счет возникающих внутримолекулярных $CH\cdots HC$ -взаимодействий, хотя их вклад в термодинамические параметры образования оказался различен для ПАВ с этоксилированным и насыщенным углеводородным мостиком. Возможность агрегирования двух молекул алканов между двумя гидрофобными «хвостами» бис-ПАВ позволяет рассмотреть их совместную кластеризацию на межфазной поверхности вода/пар алканов и сравнить термодинамические параметры кластеризации с таковыми для пленкообразования на поверхности вода/воздух.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Библиографический список:

1. **Bunton, C.A.** Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents / C.A. Bunton, L.B. Robinson, J. Schaak, M.F. Stam // *Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – V. 36. – I. 16. –P. 2346-2350. DOI: 10.1021/jo00815a033.
2. **Zana, R.** Dimeric and oligomeric surfactants behavior at interfaces and in aqueous solution: a review / R. Zana // *Advances in Colloid Interface Science*. – 2002. – V. 97. – I. 1-3. – P. 205-253. DOI: 10.1016/S0001-8686(01)00069-0.
3. **Menger, F.M.** Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules / F.M. Menger, C.A. Littau // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – V. 115. – I. 22. – P. 10083-10090. DOI: 10.1021/ja00075a025.
4. **Tehrani-Bagha, A.R.** Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions // A. R. Tehrani-Bagha, K. Holmberg // *Materials*. – 2013. – V. 6. – I. 2. – P. 580-608. DOI: 10.3390/ma6020580.
5. **Jiang, C.** De-inking of waste paper: flotation / C. Jiang, J. Ma // In book: *Encyclopedia of Separation Science*. – Academic Press, 2000. – P. 2537-2544. DOI: 10.1016/B0-12-226770-2/05881-6.
6. **Heakal, F.E.-T.** Synthesis and assessment of new cationic gemini surfactants as inhibitors for carbon steel corrosion in oilfield water / F. E.-T. Heakal, M.A. Deya, M.M. Osman et al. // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – I. 75. – P. 47335-47352. DOI: 10.1039/C7RA07176K.
7. **Zhong, L.** Synthesis and assembly of gold nanoparticles in organized molecular films of gemini amphiphiles / L. Zhong, T. Jiao, M. Liu // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – I. 20. – P. 11677-11683. DOI: 10.1021/la802338f
8. **Song, L.D.** Surface properties micellization, and pre-micellar aggregation of gemini surfactants with rigid and flexible spacers / L.D. Song, M.J. Rosen // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – I. 5. – P. 1149-1153. DOI: 10.1021/la950508t.
9. **Hussain, S.M.S.** Surface and thermal properties of synthesized cationic poly(ethylene oxide) gemini surfactants: the role of the spacer / S.M.S. Hussain, M.S. Kamal, T. Solling et al. // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – I. 52. – P. 30154-30163. DOI: 10.1039/C9RA06577F.
10. **Wen, Y.** Synthesis and aggregation properties of ethylene glycol ester-based cationic gemini surfactant / Y. Wen, X. Ge, W. Gao et al // *Colloid and Interface Science Communications*. – 2020. – V. 37. – Art. № 100274. – 8 p. DOI: 10.1016/j.colcom.2020.100274.
11. **Sumida, Y.** Pressure-area isotherms for double-chain amphiphiles bearing two hydroxyl groups derived from diepoxides. / Y. Sumida, A. Masuyama, T. Oki et al. // *Langmuir*. – 1996. – V. 12. – I. 16. – P. 3986-3990. DOI: 10.1021/la960268x.
12. **Chen, Q.** Effect of the spacer group on the behavior of the cationic gemini surfactant monolayer at the air/water interface. / Q. Chen, D. Zhang, R. Li et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – I. 23. – P. 8782-8787. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.06.082.
13. **Cheng, L.** Monolayers of novel gemini amphiphiles with phthalimide headgroups at the air/water interface: pH and alkyl chain length effects. / L. Cheng, Z. Jiang, J. Dong et al // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – V. 401. – P. 97-106. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.03.023.
14. **Vysotsky, Yu.B.** Computational quantum chemistry applied to monolayer formation at gas/liquid interfaces / Yu.B. Vysotsky, E.S. Kartashynska, E.A. Belyaeva et al. // In book: *Computational methods for complex liquid-fluid interfaces*; ed. by M. Karbaschi, R. Miller, M.T. Rahni. – Boca Raton: CRC Press, 2015. – Ch. 10.

– P. 199-249. DOI: 10.1201/b19337.

15. **Stewart, J.J.P.** MOPAC 2000 V1.3 User's Manual / J.J.P. Stewart. – Tokyo: Fujitsu Limited, 2000. – 433 p.

16. **Stewart, J.J.P.** Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements / J.J.P. Stewart // *Journal of Molecular Modeling*. – 2007. – V. 13. – I. 12. – P. 1173-1213. DOI: 10.1007/s00894-007-0233-4.

17. **Stone, A.J.** The theory of intermolecular forces / A.J. Stone. – Oxford: Clarendon Press, 1996. – 264 p.

18. **Csonka, G.I.** The origin of the problems with the PM3 core repulsion function / G.I. Csonka, J.C. Ángyán // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 1997 – V. 393. – I. 1-3. – P. 31-38. DOI: 10.1016/S0166-1280(96)04872-5.

19. **Vysotsky, Yu.B.** Temperature effect on the monolayer formation of substituted alkanes at the air/water interface: a quantum chemical approach / Yu.B. Vysotsky, E.S. Fomina, E.A. Belyaeva et al. / *Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – V. 116. – I. 30. – P. 8996-9006. DOI: 10.1021/jp303617n.

20. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2d cluster formation of aliphatic amides at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, E.S. Fomina, E.A. Belyaeva et al // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – I. 50 – P. 26358-26376. DOI: 10.1021/jp308479x.

21. **Vysotsky, Yu.B.** Quantum-chemical description of the thermodynamic characteristics of clusterization of melamine-type amphiphiles at the air/water interface / Yu.B. Vysotsky, A.A. Shved, E.A. Belyaeva et al // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009 – V. 113. – I. 40. – P. 13235-13248. DOI: 10.1021/jp904598k.

References:

1. Bunton C.A., Robinson L.B., Schaak J., Stam M.F. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents, *Journal of Organic Chemistry*, 1971, vol. 36, issue 16, pp. 2346-2350. DOI: 10.1021/jo00815a033.

2. Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants behavior at interfaces and in aqueous solution: a review, *Advances in Colloid Interface Science*, 2002, vol. 97, issue 1-3, pp. 205-253. DOI: 10.1016/S0001-8686(01)00069-0.

3. Menger F.M., Littau C.A. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules, *Journal of American Chemical Society*, 1993, vol. 115, issue 22, pp.10083-10090. DOI: 10.1021/ja00075a025.

4. Teghrani-Bagha A.R., Holmberg K. Solubilization of hydrophobic dyes in surfactant solutions, *Materials*, 2013, vol. 6, issue 2, pp. 580-608. DOI: 10.3390/ma6020580.

5. Jiang C., Ma J. De-inking of waste paper: flotation, *Encyclopedia of Separation Science*. Academic Press, 2000, pp. 2537-2544. DOI: 10.1016/B0-12-226770-2/05881-6.

6. Heikal F.E.-T., Deya M.A., Osman M.M., Nessim M.I., Elkholy A.E. Synthesis and assessment of new cationic gemini surfactants as inhibitors for carbon steel corrosion in oilfield water, *RSC Advances*, 2017, vol. 7, issue 75, pp. 47335-47352. DOI: 10.1039/C7RA07176K.

7. Zhong L., Jiao T., Liu M. Synthesis and assembly of gold nanoparticles in organized molecular films of gemini amphiphiles, *Langmuir*, 2008, vol. 24, issue 20, pp. 11677-11683. DOI: 10.1021/la802338f.

8. Song L.D., Rosen M.J. Surface properties micellization, and pre-micellar aggregation of gemini surfactants with rigid and flexible spacers, *Langmuir*, 1996, vol. 12, issue 5, pp. 1149-1153. DOI: 10.1021/la950508t.

9. Hussain S.M.S., Kamal M.S., Solling T. et al. Surface and thermal properties of synthesized cationic poly(ethylene oxide) gemini surfactants: the role of the spacer, *RSC Advances*, 2019, vol. 9, issue 52, pp. 30154-30163. DOI: 10.1039/C9RA06577F.

10. Wen Y., Ge X., Gao W. et al. Synthesis and aggregation properties of ethylene glycol ester-based cationic gemini surfactant, *Colloid and Interface Science Communications*, 2020, vol. 37, art. no. 100274, 8 p. DOI: 10.1016/j.colcom.2020.100274.

11. Sumida Y., Masuyama A., Oki T. et al. Pressure-area isotherms for double-chain amphiphiles bearing two hydroxyl groups derived from diepoxides, *Langmuir*, 1996, vol. 12, issue 16, pp. 3986-3990. DOI: 10.1021/la960268x.

12. Chen Q., Zhang D., Li R. et al. Effect of the spacer group on the behavior of the cationic gemini surfactant monolayer at the air/water interface, *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, issue 23, pp. 8782-8787. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.06.082.

13. Cheng L., Jiang Z., Dong J. et al. Monolayers of novel gemini amphiphiles with phthalimide headgroups at the air/water interface: pH and alkyl chain length effects, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 401, pp. 97-106. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.03.023.

14. Vysotsky Yu.B., Kartashynska E.S., Belyaeva E.A. et al. Computational quantum chemistry applied to monolayer formation at gas/liquid interfaces, *Computational methods for complex liquid-fluid interfaces*, ed. by M. Karbaschi, R. Miller, M.T. Rahni. Boca Raton, CRC Press, 2015, chapter 10, pp. 199-249. DOI:

10.1201/b19337.

15. Stewart J.J.P. *МОРАС 2000 V1.3 User's Manual*, Tokyo: Fujitsu Limited, 2000, 433 p.

16. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements, *Journal of Molecular Modeling*, 2007, vol. 13, issue 12, pp. 1173-1213. DOI: 10.1007/s00894-007-0233-4

17. Stone A.J. *The theory of intermolecular forces*. Oxford, Clarendon Press, 1996, 264 p.

18. Csonka G.I., Ángyán J.C. The origin of the problems with the PM3 core repulsion function, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1997, vol. 393, issue 1-3, pp. 31-38. DOI: 10.1016/S0166-1280(96)04872-5.

19. Vysotsky Yu. B., Fomina E. S., Belyaeva E. A. et al. Temperature effect on the monolayer formation of substituted alkanes at the air/water interface: a quantum chemical approach, *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, vol. 116, issue 30, pp. 8996-9006. DOI: 10.1021/jp303617n.

20. Vysotsky Yu. B., Fomina E. S., Belyaeva E. A. et al. Quantum chemical analysis of the thermodynamics of 2D cluster formation of aliphatic amides at the air/water interface, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, issue 50, pp. 26358-26376. DOI: 10.1021/jp308479x.

21. Vysotsky Yu. B., Shved A. A., Belyaeva E. A. et al. Quantum-chemical description of the thermodynamic characteristics of clusterization of melamine-type amphiphiles at the air/water interface, *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, issue 40, pp. 13235-13248. DOI: 10.1021/jp904598k.

Original paper

CONFORMATION PECULIARITIES OF GEMINI SURFACTANT MONOMERS FOR 2D MONOLAYER FORMATION AT THE LIQUID/FLUID INTERFACE

E.S. Kartashynska^{1,2}

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Russia*

²*Donetsk National Technical University, Donetsk, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.412

Abstract: The present work is devoted to the consideration of gemini surfactant monomers with a nonionic hydrophilic part and a different structure of the spacer connecting the hydrocarbon chains. It is possible to single out two conditional conformations of monomers depending on the spacer type: with an «extended» and «compact» spacer in the case of a flexible etoxylated or hydrocarbon chain, and only with the «extended» rigid spacer in the case of aromatic ring in it. The length for all three types of spacers in the case of their «extended» conformation is approximately the same for the considered bis-surfactants and allows two hydrocarbon molecules to be vertically introduced into the resulting cavity. The «compact» conformation of flexible spacers ensures the implementation of intramolecular $CH\cdots HC$ interactions between hydrocarbon chains, which are not carried out in monomers with «extended» one. The thermodynamic parameters of formation for the found monomer conformations are calculated. For gemini surfactant conformers, the formation of structures with a «compact» spacer is more advantageous according to the Gibbs energy due to the formation of intramolecular $CH\cdots HC$ interactions between hydrophobic chains of the amphiphilic compound. Comparison of the contributions of intramolecular $CH\cdots HC$ interactions to the formation enthalpy and entropy of bis-surfactants with an etoxylated bridge in a «compact» conformation reveals good agreement with the similar contributions of intermolecular ones for dioxyethylated alcohols. It shows the same nature of $CH\cdots HC$ interactions realizing both inside a molecule with two hydrocarbon chains and between two surfactant molecules with single hydrocarbon chain.

Keywords: *gemini surfactants, monomer, enthalpy, absolute entropy, Gibbs energy of formation, $CH\cdots HC$ interactions.*

Карташинская Елена Сергеевна – д.х.н., старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии, ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»; профессор кафедры общей, физической и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет».

Elena S. Kartashynska – Dr. Sc., Senior Researcher of Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry; professor of the department of general, physical and organic chemistry of Donetsk National Technical University.

Поступила в редакцию/received: 26.07.2023; после рецензирования/revised: 22.08.2023; принята/accepted: 25.08.2023.