

УДК 544.72:541.183 + 547.992

**ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ПАВ НА
ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ**

Хилько С.Л., Котенко А.А., Гребенюк С.А., Заречная О.М., Михайлов В.А.

Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк

sv-hilko@yandex.ru

Методами висячей капли и максимального давления в пузырьке исследованы тензиометрические характеристики растворов дикатионного и монокатионного имидазолиевых оксимов на границе раздела жидкость – газ. Выявлена высокая поверхностная активность дикатионного оксима (дихлорид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана). Проведены квантово-химические расчеты структуры модельного дикатионного оксима – дихлорида бис-1,3-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана. Показано, что структура мостикового фрагмента оксима может влиять на межфазные свойства ПАВ.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия резко возрос интерес к новому классу димерных поверхностно-активных веществ [1-3]. Димерные ПАВ представляют собой соединения, которые состоят из двух гидрофильных головных групп и двух гидрофобных хвостов, соединенных мостиком (спейсер), который ковалентно связывает фрагменты гидрофильных молекул по полярным группам или вблизи этих групп по гидрофобным частям. Интерес к димерным ПАВ связан с необычными их коллоидно-химическими свойствами, отличными от свойств мономерных аналогов. Димерные ПАВ обладают уникальными структурными особенностями: они способны к образованию переменных агрегатных образований, морфология которых может регулироваться при изменении их молекулярных структур [4, 5]. Эти свойства

определяются как типом гидрофильных групп и длиной углеводородных заместителей, так и, в значительной степени, размерами и структурой мостиковых фрагментов.

Функционализация мостикового фрагмента дикатионных ПАВ является важным направлением в мицеллярном катализе. Введение в состав мостикового фрагмента реакционноспособных нуклеофильных групп позволяет создавать соединения, которые являются уникальными энзимоподобными реагентами, совмещающих в водных растворах свойства нуклеофила и мицеллообразователя [6]. Так, введение в структуру мостикового фрагмента дикатионного диалкилимидазолия ковалентно связанной оксимной группы ($-N=OH$) способствует резкому увеличению реакционной способности мицеллярной среды в реакциях нуклеофильного замещения, например, процессов переноса ацильной группы при расщеплении токсичных эфиров кислот фосфора и серы [7].

Целью работы было исследование тензиометрических характеристик поверхностных слоев монокатионного и дикатионного имидазолиевых ПАВ, функционализированных оксимной группой и выявление особенностей структуры мостикового фрагмента методом квантовой химии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследованы тензиометрические свойства монокатионного оксима (хлорид 1-(2'-оксиминопропил)-3-цетилимидазолия) и дикатионного оксима (дихлорид 1,3-бис(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана) имидазолиевых солей, структура которых приведена на рисунке 1. Метод синтеза таких ПАВ и каталитическая активность их мицеллярных сред в нуклеофильных реакциях описаны в работе [7].

Растворы ПАВ готовили в очищенной воде (Milli-Q), имеющей поверхностное натяжение $72,0 \pm 0,2$ мН/м, которое оставалось без изменений во временном интервале до 10^5 секунд (около 28 часов).

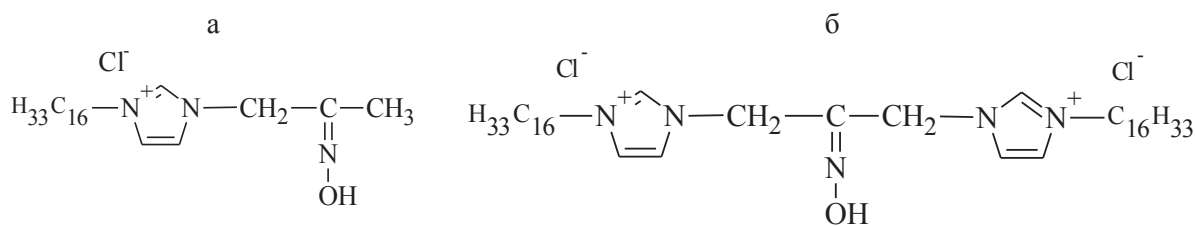


Рис. 1. Общие формулы оксимов имидазолиевых солей: монокатионный оксим (а), дикатионный оксим (б).

Для определения динамического и равновесного поверхностного натяжения использовали метод формы висячей капли (тензиометр ПАТ-2Р, SINTERFACE Technologies, Germany). Методом максимального давления в газовом пузырьке (тензиометр ВРА-1S, SINTERFACE Technologies, Germany) определяли поверхностное натяжение в узком временном диапазоне (от 0,01 до 10 сек).

Квантово-химические расчеты структуры модельных оксимов выполнены на рамках теории wB97xD/6-31+G(d,p) в состоянии идеального газа и стандартных условиях с использованием программы GAMESS(US) [8], визуализацию осуществляли с помощью пакета VMD [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости динамического поверхностного натяжения растворов дикатионного и монокатионного оксимов от концентрации. Для концентраций <math>< 10</math> мкмоль/л требуется не менее

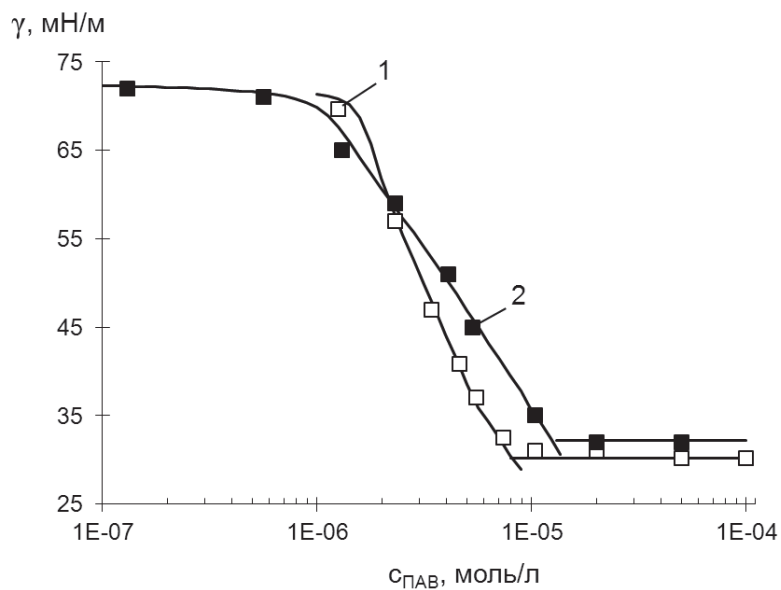


Рис. 2. Изотермы $\gamma = f(C_{\text{ПАВ}})$, полученные методом формы капли, для дикаationного оксима (1) и монокатионного оксима (2).

Для определения изменения поверхностного натяжения растворов имидазолиевых оксимов в области малых времен (от 0,01 сек) были получены зависимости $\gamma=f(C_{\text{ПАВ}})$ на границе раздела жидкость-газ методом максимального давления в газовом пузырьке. Поверхностное натяжение растворов монокатионного оксима, измеренное этим методом, снижается даже в области очень небольшого времени (рис. 3а) и близко к значениям γ , измеренным методом формы капли (рис. 2). То есть в диапазоне малых времен методы формы капли и максимального давления в пузырьке дают сопоставимые результаты. В случае дикаationного оксима (рис. 3б) имеет место незначительное снижение поверхностного натяжения в области малых времен, что также согласуется с данными, полученными по методу формы капли (рис. 2).

Из этих данных следует, что применение статических методов измерения поверхностного натяжения (метод максимального давления в газовом пузырьке, метод отрыва кольца Дю Нуи и др.) для некоторых ПАВ не являются корректными, поскольку не учитывают всей динамики формирования поверхностного слоя в широком временном диапазоне.

(син-): $C2'-N1'-C1-C2 = 96^\circ$, $N1-C1-C2-N_{oxime}=74^\circ$; для субъединицы В (анти-): $C2'-N1'-C3-C2 = 93^\circ$, $N1-C3-C2-N_{oxime}=12^\circ$ (нумерация атомов приведена на рис. 6). Такое расположение головных заряженных групп вызывает различную ориентацию атомов водорода метиленовых групп относительно плоскости мостикового фрагмента. Расстояние между ближайшими атомами азота имидазольных циклов (син- $N1'$ и анти- $N1'$) составляет $4,8 \text{ \AA}$, расстояние между терминальными атомами углерода (метильные группы, моделирующие начало боковых цетильных заместителей) – около $10,4 \text{ \AA}$. Аналогичные расчеты были выполнены и для монокатионного оксима (рис. 7б).

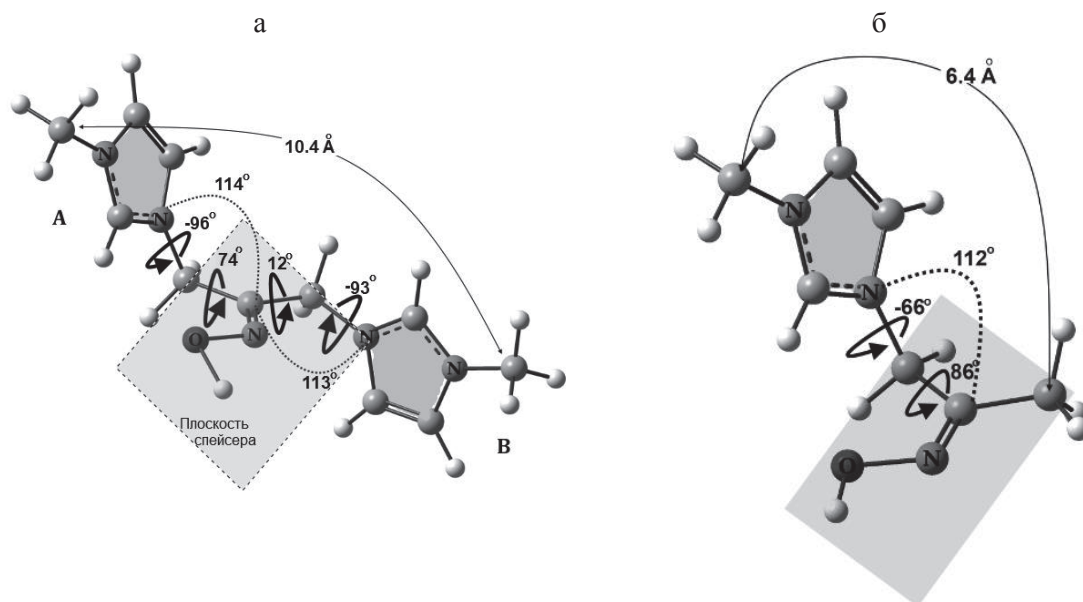


Рис. 5. Равновесные пространственные структуры наиболее стабильных конформеров дикатионного оксима (а) и монокатионного оксима (б).

Объяснение высокой поверхностной активности многих димерных ПАВ-«близнецов» заключается в предположении о специфической ориентации гидрофобных и гидрофильных фрагментов, а именно, в растворе молекула «складывается» таким образом, что алкильные «хвосты» оказываются вытянутыми параллельно друг другу, а заряженные фрагменты образуют квази-единую головную группу [10-11]. Для коротких трехатомных мостиковых фрагментов такая конфигурация невозможна, поскольку спейсер дикатионного оксима обладает определенной жесткостью (sp^2 -

гибридный атом углерода) и развернутым углом между алкильными заместителями.

Можно предположить, что при образовании поверхностного слоя молекулы дикатионных оксимов будут способны к формированию сетки зацеплений между алкильными группами в силу специфики строения мостикового фрагмента и за счет реориентации (переориентации) молекул при достижении критической концентрации. Это определяет высокую поверхностную активность растворов дикатионных имидазолиевых оксимов на границе раздела жидкость-газ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Menger F.M., Littau C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V.115. P.10083.
2. *Menger F.M., Keiper J.S., Azov V.* // Langmuir. 2000 V.16 (5). P.2062.
3. *Kamal M. S.* // Journal of Surfactants and Detergents. 2016. V.19. P.23.
4. *Fan Ya-Xun, Han Yu-Chun, Wang Yi-Lin.* // Acta Phys.-Chim. Sin. 2016. V.32. P.214.
5. *Wang P., Pei S., Wang M., Yan Y., Sun X., Zhang J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V.19 (6). P.4462.
6. *Masri A.N., Mi A.M., Leveque J.M.* // Industrial Engineering & Management. 2016. V.5. P.197.
7. *Прокопьева Т. М., Капитанов И. В., Белоусова И. А. и др.* // Журн. орган. химии. 2015. Т.51. С.1105.
8. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V.14. №11. P.1347.
9. *Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K.* // J. Molec. Graphics. 1996. V.14.1. P.33.
10. *Fuhrhop J-H., Wang T.* // Chem. Rev. 2004. V.104. №2 (6). P.2901.
11. *Pal A., Datta S., Aswal V.K., Bhattacharya S.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V.116. P.13239.