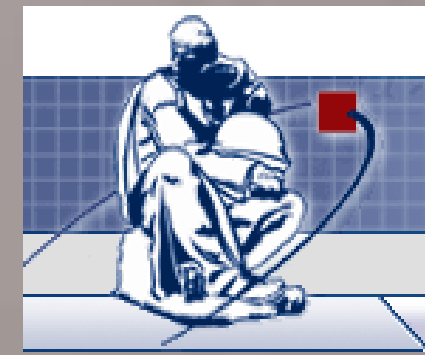


# TERMOTROPNA SVOJSTVA LAMELARNIH KATANIONIJSKIH BENZENSULFONATA

## THERMOTROPIC PROPERTIES OF LAMELLAR CATIONIC BENZENESULFONATES

Tea Mihelj i Vlasta Tomašić

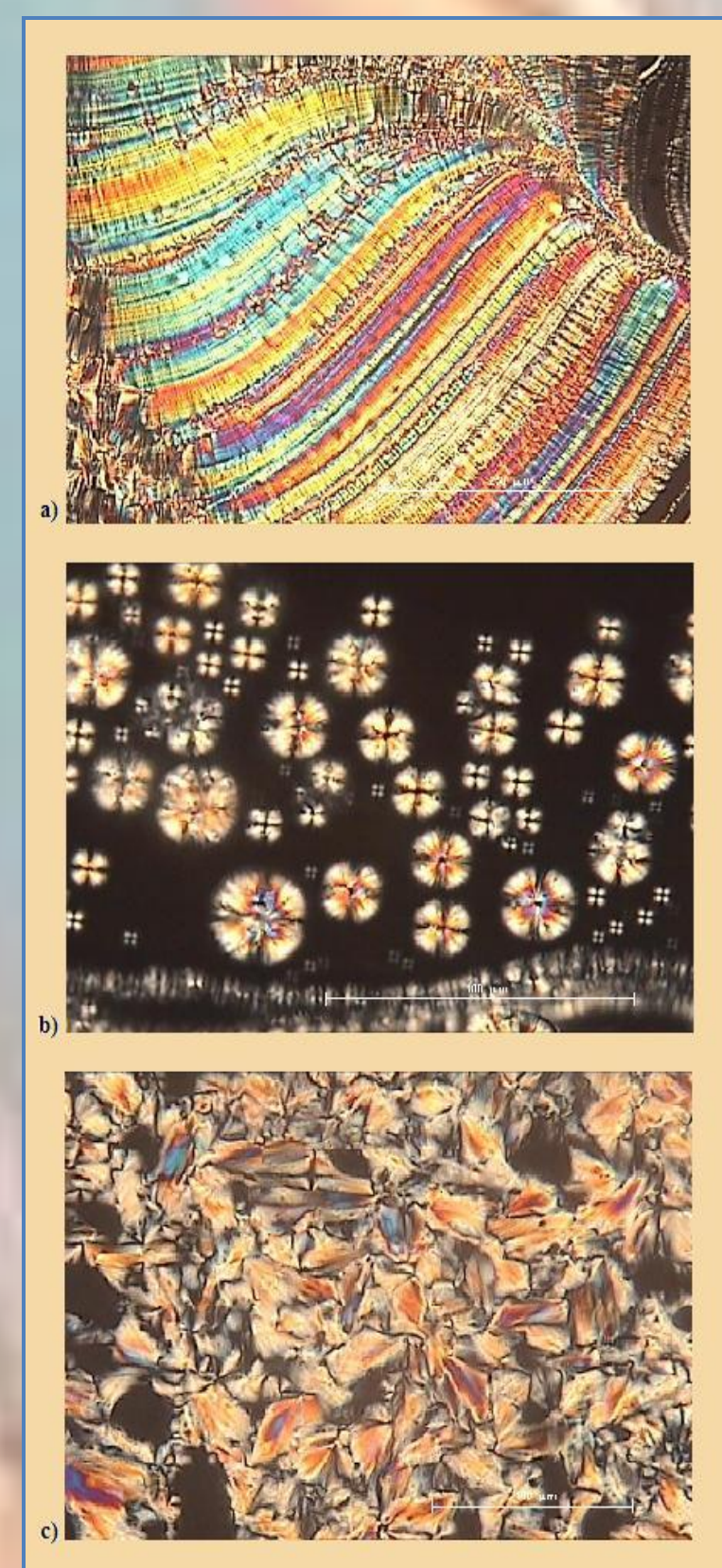
Institut „Ruđer Bošković“, ZFK, LSPSOM, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb



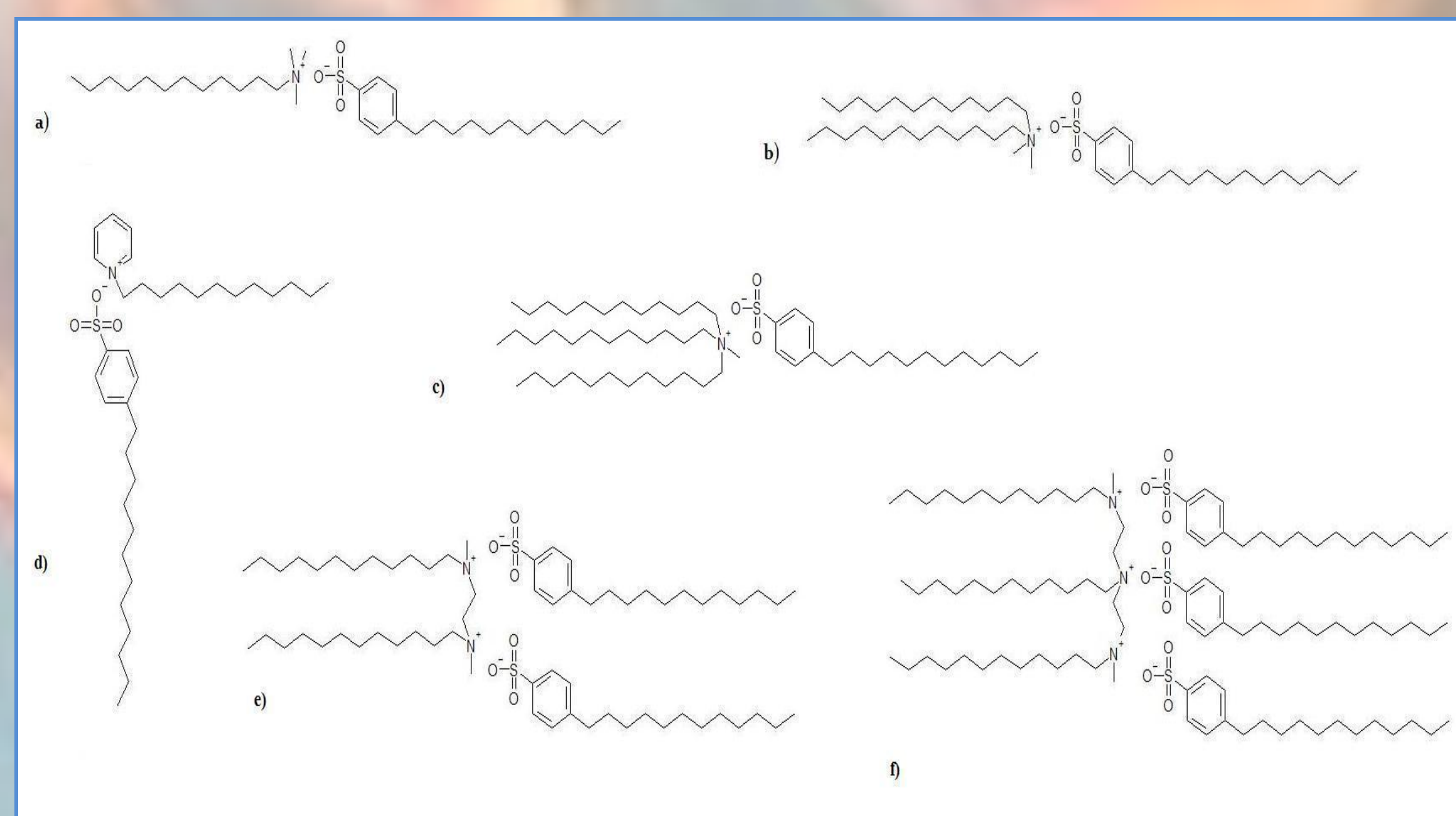
Kruti katanionski spojevi pripremljeni su miješanjem vodenih otopina odgovarajućih kationskih i anionskih površinski aktivnih tvari u ekvimolarnom i ekvimolarnom odnosu. Ispitivani uzorci podvrgnuti su elementnoj analizi.

Teksture katanionskih uzoraka su promatrane optičkim polarizacijskim mikroskopom, a vrsta mezofazne strukture identificirana je SAXS-mjerenjima.

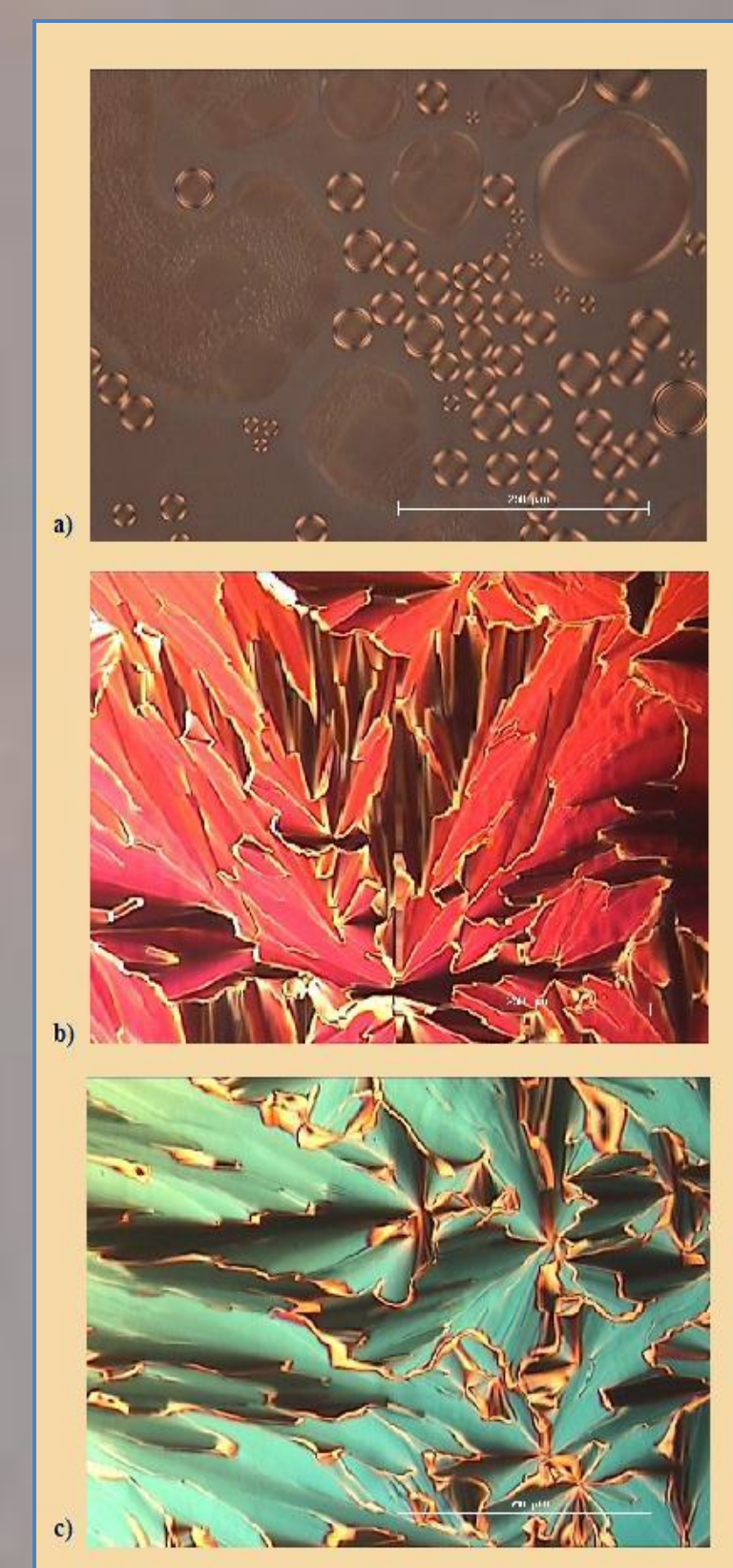
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) provedena su mjerenja promjena entalpija i entropija termotropnih uzoraka.



Tekstura lamelarnih faza bis[2-(N',N'-dimetil-N'-dodecilamonij)etilen]-N-dodecil-N-metilamonijevog tridodecilbenzensulfonata tijekom hlađenja: a ( $t/^{\circ}\text{C} = 55.8$ ), b i c (sobna temperatura). Skala odgovara 250  $\mu\text{m}$  (a), 100  $\mu\text{m}$  (b i c).



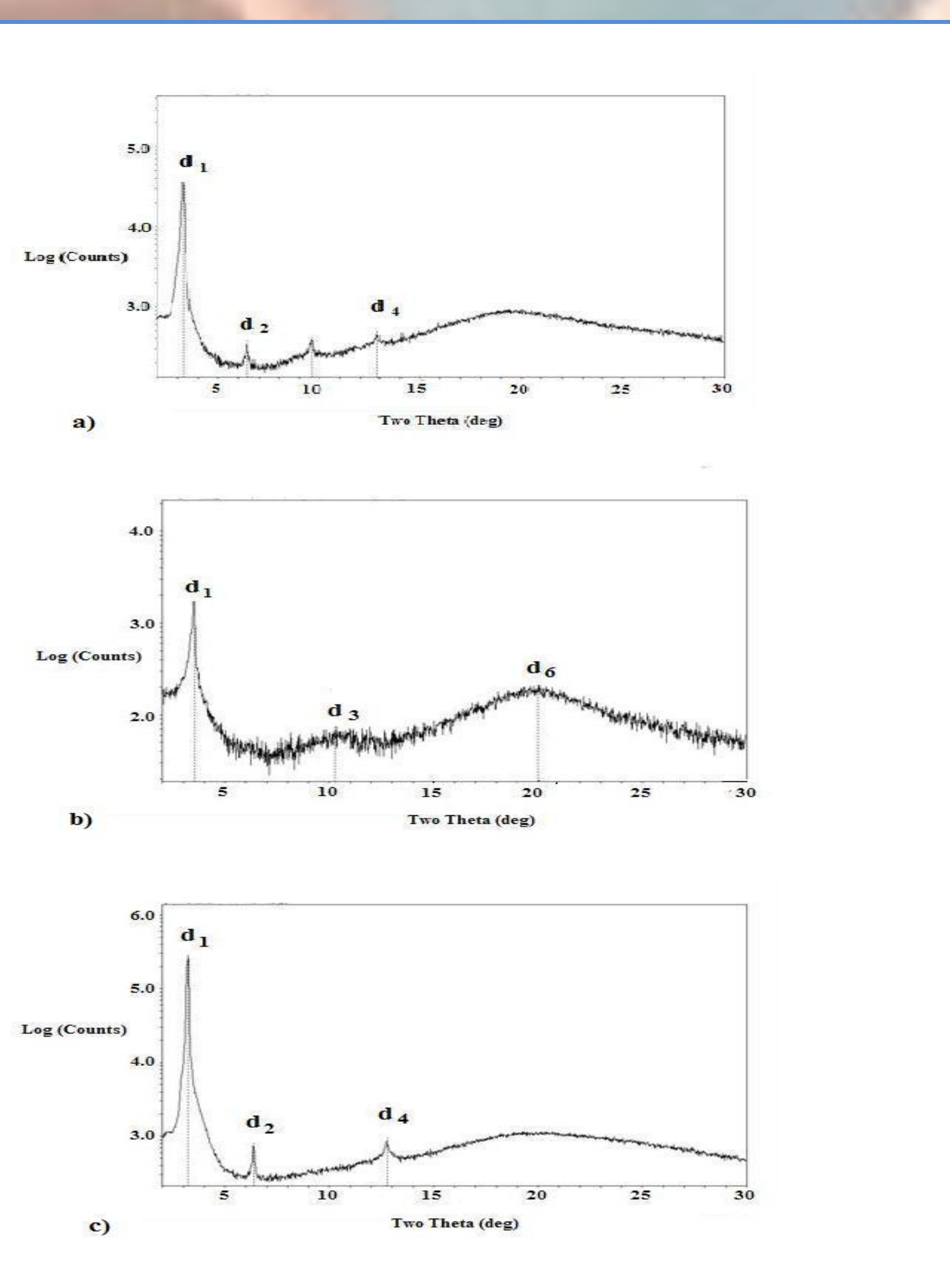
Strukturne formule sintetiziranih katanionskih benzensulfonata: dodeciltrimetilamonijev dodecilbenzensulfonat (a); didodecildimetilamonijev dodecilbenzensulfonat (b); tridodecilmetilamonijev dodecilbenzensulfonat (c); dodecilpiridinijev dodecilbenzensulfonat (d); bis(N,N-dimetil-N-dodecil)etilen-1,2-diamonijev didodecilbenzensulfonat (e); bis[2-(N',N'-dimetil-N'-dodecilamonij)etilen]-N-dodecil-N-metilamonijev tridodecilbenzensulfonat (f).



Vezikule didodecildimetilamonijevog dodecilbenzensulfonata tijekom zagrijavanja: a ( $t/^{\circ}\text{C} = 105.1$ ) i smektičke teksture tijekom hlađenja: b ( $t/^{\circ}\text{C} = 46.2$ ), c ( $t/^{\circ}\text{C} = 29.7$ ). Skala odgovara 250  $\mu\text{m}$  (a - c).



Tekstura lamelarnih faza dodecilpiridinijevog dodecilbenzensulfonata pri zagrijavanju: a ( $t/^{\circ}\text{C} = 124.9$ ), te b: uzorak ohlađen na sobnu temperaturu. Skala odgovara 100  $\mu\text{m}$  (a) i 250  $\mu\text{m}$  (b).



SAXS difraktogrami alkilamonijevih alkilbenzensulfonata: a) bis(N,N-dimetil-N-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog didodecilbenzensulfonata, b) tridodecilmetilamonijevog dodecilbenzensulfonata, c) dodecilpiridinijevog dodecilbenzensulfonata. Mjerenjem bis(N,N-dimetil-N-dodecil)etilen-1,2-diamonijevog didodecilbenzensulfonata i dodecilpiridinijevog dodecilbenzensulfonata pri sobnoj temperaturi, te tridodecilmetilamonijevog dodecilbenzensulfonata pri  $-10^{\circ}\text{C}$  dobiveni su rezultati debljine lamela:  $d = 26.75 \text{ \AA}$  (a);  $d = 24.95 \text{ \AA}$  (b);  $d = 27.22 \text{ \AA}$  (c). Ako pretpostavimo da je ukupna duljina lanca  $l = 42.4 \text{ \AA}$ , tada je omjer  $l/d$ : 1.59 (a); 1.70 (b); 1.56 (c).

Temperature maksimuma (T/K), entalpije ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ) dobivene DSC analizom i izračunate entropije ( $\Delta S/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) faznih prijelaza tijekom grijanja i hlađenja alkilamonijevih alkilbenzensulfonata.

UZORAK	GRIJANJE			HLADNJE		
	T/K	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	T/K	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dodecilpiridinijev dodecilbenzensulfonat	387.24	7.57	19.56	367.08	-7.74	-21.09
	411.03	5.69	13.83	422.03	-0.75	-1.78
	424.93	0.77	1.82			
Tridodecilmetilamonijev dodecilbenzensulfonat	248.64	0.16	0.65			
	258.57	0.43	1.65			
	290.20	1.37	4.73	285.60	-1.27	-4.43
Bis(N,N-dimetil-N-dodecil)etilen-1,2-diamonijev didodecilbenzensulfonat	417.09	3.73	8.94	415.72	-3.52	-8.47
	449.96	1.74	3.87	534.01	-1.05	-1.97
	535.15	1.08	2.02			
Bis[2-(N',N'-dimetil-N-dodecilamonij)etilen]-N-dodecil-N-metilamonijev tridodecilbenzensulfonat	444.28	54.20	121.99	460.73	-52.41	-113.75
	470.01	15.97	32.23	466.51	-2.79	-5.98

Svi navedeni katanionski spojevi pokazuju tijekom grijanja i hlađenja kompleksni polimorfizam.

Kod svih ispitivanih katanionika postojanje oštih difrakcijskih maksimuma u omjeru 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 ... na SAXS difraktogramima, potvrđuje postojanje lamelnih struktura, odn. smektičkih slagalina. Iznosi osnovnih debljina lamela, računatih pomoću Braggove jednadžbe, približno su isti na sobnoj i povišenoj temperaturi.

Te izračunate vrijednosti približno su dvostruko niže od istih procijenjenih za dotičnu ispruženu štapičastu katanionsku molekulu, a bliske vrijednostima debljina lamela kationskih komponenata na višim temperaturama.

Ta činjenica otvara niz mogućnosti o stvarnom načinu pakiranja benzensulfonatnih katanionskih smektika. Bilo da molekula ima oblik krutog ispruženog štapića ili oblik preklopljenog štapića s grupiranim hidrofobnim dijelovima, u obzir dolaze ili potpuno uklopljene strukture, ili one s izrazito nagnutim alkilnim lancima, ili one s kombinacijom tih efekata. Pri hlađenju nastupaju reverzibilne promjene, uz pojavu tekućih kristala, pa su svi uzorci okarakterizirani kao enantiotropi.