

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
DYSCYPLINA NAUKI CHEMICZNE

Rozprawa doktorska

**Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie
cieczy jonowych**



mgr inż. Marta Wojcieszak

Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP

Promotor pomocniczy: dr inż. Anna Syguda

Poznań 2024

*Z ogromną wdzięcznością chciałabym podziękować za wsparcie, mądrość i cierpliwość
mojej Pani Promotor, **dr hab. inż. Katarzynie Maternie, prof. PP**,
która w trakcie realizacji niniejszej pracy doktorskiej ani przez chwilę nie zwątpiła
w moje możliwości. Praca z Panią była (i jest) nie tylko wyzwaniem, ale także
niezapomnianą podróżą po świecie wiedzy, za którą serdecznie dziękuję.*

Słowa podziękowania pragnę skierować do:

***Pani dr inż. Anny Sygudy**
za cenne wskazówki, niezwykle zaangażowanie, skrupulatność w trakcie badań oraz
w proces realizacji mojej pracy doktorskiej.
Dziękuję za korekty, rozmowy i próby nauczenia mnie sztuki syntezy związków
chemicznych.*

***Pana dr. hab. Andrzeja Łapińskiego, prof. IFM PAN**
za poczucie humoru i zdolność do odnalezienia pozytywów w każdej sytuacji.
Za wielokrotnie wypowiedziane słowa „głowa do góry, myśl pozytywnie”,
które nie tylko dodawały mi sił, ale stały się moim mottem życiowym.*

*Dziękuję rodzicom za niewyobrażalną wyrozumiałość
w trakcie powstawania niniejszej pracy doktorskiej.
Wasza miłość i wsparcie były dla mnie nieocenione i stanowiły fundament mojego
sukcesu.*

*Dzięki Amelio, Aneto, Natalio, Adamie!
Wasze poczucie humoru, niezawodne wsparcie i umiejętność rozładowania stresu były
jak tlen dla mojej pracy doktorskiej!
Bez Waszych dowcipów i spontanicznych spotkań nie byłoby takiego koloru w moim
życiu naukowym.*

*Pracę poświęcam mojej ukochanej Babci,
która zawsze była moim źródłem siły, mądrości i miłości.
Twoja pamięć będzie zawsze żywa w moim sercu.
Dziękuję za wszystko, co dla mnie znaczyłaś.*

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI	5
WYKAZ PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ..	6
AKTYWNOŚĆ NAUKOWA ZWIĄZANA Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ.....	8
1. STRESZCZENIE	9
2. ABSTRACT	13
3. WPROWADZENIE	16
3.1. AKTYWNE POWIERZCHNIOWO CIECZE JONOWE	17
3.2. AKTYWNE BIOLOGICZNIE CIECZE JONOWE W UJĘCIU AGROCHEMII.....	22
3.3. AKTYWNE BIOLOGICZNIE CIECZE JONOWE W UJĘCIU MEDYCZNYM	37
3.4. PODSUMOWANIE CZĘŚCI LITERATUROWEJ.....	42
4. CEL PRACY	43
5. OPIS NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PUBLIKACJACH44	
5.1. CHARAKTERYSTYKA CIECZY JONOWYCH O AKTYWNOŚCI HERBICYDOWEJ	49
5.1.1. Związki z kationem morfoliniowym.....	49
5.1.2. Związki z kationem piperydyniowym	60
5.1.3. Związki z kationem imidazoliowym.....	69
5.1.4. Związki z kationem amoniowym oraz bisamoniowym	75
5.2. CHARAKTERYSTYKA CIECZY JONOWYCH O AKTYWNOŚCI PRZECIWDROBNOUSTROJOWEJ	83
5.2.1. Związki z kationem imidazoliowym oraz bisimidazoliowym.....	84
5.2.2. Związki z kationem amoniowym na bazie kwasu kaprylowego	89
6. PODSUMOWANIE.....	101
7. LITERATURA.....	106
8. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA	121
9. PUBLIKACJE P1-P6.....	129
9.1. PUBLIKACJA P1	130
9.2. PUBLIKACJA P2	131
9.3. PUBLIKACJA P3	132
9.4. PUBLIKACJA P4	133
9.5. PUBLIKACJA P5	134
9.6. PUBLIKACJA P6	135
10. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW	136

WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI

ILs	ciecze jonowe
SAILs	aktywne powierzchniowo ciecze jonowe
HILs	herbicydowe ciecze jonowe
QASs	Quaternary Ammonium Salts
RTILs	ciekle ciecze jonowe
ZPC	związek powierzchniowo czynny
SDM	metoda siedzącej kropli
AFM	mikroskopia sił atomowych
SAR	systemiczna nabyta odporność
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
ATR	technika osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia
CA	kąt zwilżania [°]
SA	kąt spływania [°]
GI	indeks kiełkowania [%]
CMC	krytyczne stężenie micelizacji [mol/dm ³]
MIC	minimalne stężenie hamujące wzrost bakterii i grzybów [mol/dm ³]
γ_{cmc}	napięcie powierzchniowe przy CMC [N/m]
A_{min}	minimalna powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę [m ²]
Γ_{max}	maksymalny nadmiar powierzchniowy [mol/m ²]
ΔG^0_{ads}	swobodna energia adsorpcji [J/mol]
pC_{20}	sprawność obniżania napięcia powierzchniowego
Π_{cmc}	efektywność obniżania napięcia powierzchniowego [N/m]
[2,4-D] ⁻	anion (2,4-dichlorofenoksy)octanowy
[4-CPA] ⁻	anion 4-chlorofenoksyoctanowy
[Dikamba] ⁻	anion (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowy
[MCPA] ⁻	anion (4-chloro-2-metylofenoksy)octanowy
[MCPPI] ⁻	anion 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy
[Chlopyralid] ⁻	anion (3,6-dichloro-2-pirydino)karboksylanowy
BAC	chlorek benzalkoniowy
DDAC	chlorek didecyldimetyloamoniowy
DomphB	bromek domifenu
C ₁₀ TAB	bromek decylotrimetyloamoniowy
C ₁₂ TAB	bromek didecylotrimetyloamoniowy
C ₁₄ TAB	bromek trimetylotetradecyloamoniowy
C ₁₆ TAB	bromek heksadecylotrimetyloamoniowy

WYKAZ PUBLIKACJI BĘDĄCYCH PODSTAWĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595), *rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu książki, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych (...)*, w postępowaniu doktorskim zostało przedstawionych sześć wybranych publikacji, stanowiących monotematyczny cykl artykułów naukowych, opisujących nowe ciecze jonowe i czwartorzędowe sole amoniowe, dla których właściwości powierzchniowe pełnią kluczową rolę w ocenie ich aktywności biologicznej.

Nr	Dane bibliograficzne	IF**	Punkty MNiSW
	M. Wojcieszak , B. Krupa, A. Syguda, F. Walkiewicz, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna*, Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids, <i>J. Mol. Liq.</i> 362 (2022) 1-14.		
P1	Mój udział obejmował: sformułowanie idei i celu badań, określenie aktywności powierzchniowej badanych związków, opracowanie metodyki oraz wykonanie analizy zwilżalności układów biologicznych metodą statyczną, interpretację uzyskanych wyników badań powierzchniowych, znaczący udział w przygotowaniu manuskryptu oraz zredagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.	6,633	100
	M. Wojcieszak* , A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna, Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids, <i>J. Mol. Liq.</i> 374 (2023) 1-8.		
P2	Mój udział obejmował: sformułowanie idei i celu badań, współuczestniczenie w doborze związków do badań, wykonanie badań aktywności powierzchniowej oraz korelacji z badaniami biologicznymi, interpretację uzyskanych wyników, znaczący udział w przygotowaniu manuskryptu oraz zredagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów (autor korespondencyjny).	6,633	100
	M. Wojcieszak* , A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna, Synthesis and surface properties of piperidinium-based herbicidal ionic liquids as a potential tool for weed control, <i>J. Agric. Food Chem.</i> 71 (2023) 4550-4560.		
P3	Mój udział obejmował: sformułowanie idei i celu badań, określenie aktywności powierzchniowej badanych związków, opracowanie metodyki badań zwilżalności układów biologicznych metodą	5,895	140

	dynamiczną oraz wykonanie pomiarów zwilżalności układów biologicznych metodą dynamiczną oraz statyczną, uczestniczenie w pomiarach ruchliwości elektroforetycznej, znaczący udział w przygotowaniu manuskryptu oraz zredagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów (autor korespondencyjny).		
	M. Wojcieszak* , A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna*, Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents, <i>J. Mol. Liq.</i> 383 (2023) 1-10.		
P4	Mój udział obejmował: sformułowanie idei i celu badań, określenie aktywności powierzchniowej badanych związków, wykonanie pomiarów zwilżalności układów biologicznych metodą statyczną, znaczący udział w przygotowaniu manuskryptu oraz zredagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów (autor korespondencyjny).	6,633	100
	M. Wojcieszak , A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, K. Materna*, Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents, <i>RSC Adv.</i> 13 (2023) 34782-34797.		
P5	Mój udział obejmował: sformułowanie idei i celu badań, określenie aktywności powierzchniowej związków oraz korelacji z badaniami biologicznymi, omówienie wyników dotyczących określeniu topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM), interpretacja uzyskanych wyników, znaczący udział w przygotowaniu manuskryptu oraz zredagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.	3,900	100
	M. Wojcieszak , D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna*, Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties, <i>Molecules</i> 29 (2024) 1-17.		
P6	Mój udział obejmował: sformułowanie idei i celu badań, zaprojektowanie struktury związków, zaplanowanie badań, określenie aktywności powierzchniowej badanych związków, przeprowadzenie korelacji aktywności powierzchniowej z wynikami mikrobiologicznymi, znaczący udział w przygotowaniu manuskryptu oraz zredagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.	4,600	140
SUMARYCZNI		34,294	680

* autor korespondencyjny

** IF obowiązujący w chwili opublikowania pracy

AKTYWNOŚĆ NAUKOWA ZWIĄZANA Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ

Wyniki badań przedstawione w **publikacjach P1-P6** były podstawą uzyskanych patentów oraz przygotowanych wystąpień konferencyjnych (cały dorobek naukowy zestawiono w rozdziale 8: Aktywność naukowa).

Patenty:

1. J. Pernak, K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Herbicydowe ciecze jonowe z kationem na bazie morfoliny i anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki zwalczające chwasty, 20.12.2022 r., Pat. 242575.
2. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Herbicydowe imidazoliowe ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze, 11.07.2023 r., Pat. 243669.
3. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, 12.07.2023 r., Pat. 243670.
4. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, 11.07.2023 r., Pat. 243671.
5. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, 17.08.2023 r., Pat. 243903.
6. J. Pernak, D.K. Kaczmarek, K. Materna, **M. Wojcieszak**, Nowe preparaty herbicydowe na bazie cieczy jonowych z kationem 2,2'-[1, ω -alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-oksoetanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2- metoksy)benzoesanowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako preparaty chwastobójcze, 05.09.2023 r., Pat. 244080.

Wystąpienia konferencyjne (postery):

1. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, P. Przybył, K. Materna, The role of surface-active ionic liquids as potential disinfectants and cleaning agents, SEPAWA[®] CONGRESS 2021 in Berlin: (European Detergents Conference), Berlin, Niemcy, 13-15.10.2023 r.
2. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, P. Przybył, K. Materna, Ocena aktywności powierzchniowej piperydyniowych cieczy jonowych o potencjalnym zastosowaniu jako środki zwalczające chwasty, VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, Polska, 16.05.2023 r.
3. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, P. Przybył, K. Materna, Analiza aktywności powierzchniowych cieczy jonowych z anionem herbicydowym, Konferencja Naukowa PUTChemikon, Poznań, Polska, 06.05.2023 r.
4. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe jako zamienniki konwencjonalnych kationowych surfaktantów, Kryształki Molekularne 2023, Poznań, Polska 13-15.09.2023 r.
5. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Czy aktywne powierzchniowo ciecze jonowe na bazie kwasu kaprylowego mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych kationowych surfaktantów? Ogólnopolska konferencja naukowa Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów, Kędzierzyn-Koźle, Polska 12.04.2024 r.

1. STRESZCZENIE

Naukowcy od dziesięcioleci poszukują nowych substancji o właściwościach, które zagwarantują efektywne, a jednocześnie bezpieczne ich stosowanie w środowisku. W tym kontekście interesującą grupą związków są ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids*, *ILs*). Związki te posiadają wiele istotnych właściwości, z których jedną z najważniejszych wydaje się być aktywność powierzchniowa. Określenie właściwości powierzchniowych gwarantuje zrozumienie m.in. biologicznej aktywności tych substancji.

Przedłożona dysertacja jest zbiorem sześciu monotematycznych publikacji, których treści koncentrują się wokół charakterystyki nowych, aktywnych biologicznie cieczy jonowych. Kluczowymi elementami było określenie aktywności powierzchniowej oraz właściwości zwilżających zsyntezowanych związków, a także przeprowadzenie prób korelacji aktywności biologicznej z właściwościami powierzchniowymi. Przedstawione wyniki badań oraz wnioski poszerzają obowiązujący stan wiedzy na temat aktywności powierzchniowej biologicznie czynnych cieczy jonowych. Charakterystyka badanych cieczy jonowych pozwoliła na postawienie hipotezy o ich możliwym wykorzystaniu w rolnictwie (**publikacje P1, P3, P4** oraz **P6**), a także w obszarze medycyny i farmacji (**publikacje P2 i P5**).

W **publikacji P1** pt. *Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids* (M. Wojcieszak, B. Krupa, A. Syguda, F. Walkiewicz, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna* J. Mol. Liq. 362 (2022) 1-14) przedstawiono syntezę morfoliniowych cieczy jonowych zakwalifikowanych przez wzgląd na anion o właściwościach chwastobójczych do herbicydowych cieczy jonowych (ang. *Herbicidal Ionic Liquids*, *HILs*). Ponadto, kompleksowo omówiono aktywność powierzchniową związków, która stanowiła podstawę do dalej prowadzonych badań. Zgodnie z najlepszą wiedzą autorów, jest to pierwsze doniesienie literaturowe dotyczące badań zwilżalności przez ciecze jonowe z anionami herbicydowymi powierzchni liści. Ważnym aspektem tej pracy było porównanie uzyskanych wyników dla liści pszenicy i chwastów. Wykazano, że użycie parafiny jako powierzchni odniesienia nie jest wystarczające do opisu właściwości zwilżających HILs. Przeprowadzone badania wykazały, że ciecze jonowe na bazie morfoliny są skuteczne w zwilżaniu powierzchni liści chwastów, nie wpływając negatywnie na powierzchnie liści pszenicy. Potwierdziła to także analiza wykorzystująca mikroskopię sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*, *AFM*). Ponadto, udowodniono, że HILs z anionami bazującymi na fenoksykwasach skuteczniej działają

przeciwko rzeżusze ogrodowej (*Lepidium sativum*) niż związki o aktywności chwastobójczej znane ze stanu techniki i nauki. Podkreślono także, że spostrzeżenia autorów publikacji mogą mieć istotne znaczenie dla spełnienia wyzwań środowiskowych i potrzeb rolnictwa w przyszłości.

Uzyskane wyniki były na tyle obiecujące, że postanowiono kontynuować temat w **publikacji P3** pt. *Synthesis and surface properties of piperidinium-based herbicidal ionic liquids as a potential tool for weed control* (M. Wojcieszak*, A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna J. Agric. Food Chem. 71 (2023) 4550-4560), gdzie podjęto się szczególnie nowatorskiego zagadnienia spływania HILs z powierzchni liści. Zaprojektowane HILs, otrzymane z wysokimi wydajnościami, zawierały kation 1-alkilo-1-metylopiperydyniowy o aktywności powierzchniowej oraz komercyjnie dostępny anion herbicydowy: (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan. Wspomniane związki scharakteryzowano pod kątem aktywności powierzchniowej i fitotoksyczności, które w dalszym kroku skorelowano ze sobą. Wstępne wyniki wykazały większą zdolność zwilżania przez wszystkie HILs w porównaniu z komercyjnym Dicash. HIL o łańcuchu alkilowym z 18 atomami węgla okazał się najbardziej skuteczny w zwilżaniu powierzchni liści (chwastów i roślin uprawnych), przy czym kropla HILs o krótkich łańcuchach alkilowych (C₈–C₁₀) pozostawała na powierzchni liścia, niezależnie od jego ułożenia przestrzennego. W tekście zaznaczono także znaczenie gatunku roślin, gdzie ich morfologia miała kluczowe znaczenie. Natomiast dzięki analizie obrazów AFM dostarczono konkretnych dowodów na to, że wydłużenie łańcucha alkilowego odgrywa istotną rolę w kształtowaniu właściwości powierzchniowych.

Publikacja P4 pt. *Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents* (M. Wojcieszak*, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna* J. Mol. Liq. 383 (2023) 1-10) poświęcony został aktywnym powierzchniowo cieczom jonowym (ang. *Surface Active Ionic Liquids, SAILs*) na bazie imidazolu, w których to anion 4-chlorofenoksyoctanowy zaliczany jest do grupy aktywnych herbicydowo. Na etapie projektowania SAILs skupiono się na wpływie podstawników będących częścią amfifilowej struktury kationu. Zatem różnice we właściwościach powierzchniowych i fitotoksyczności badanych związków tłumaczono właśnie wpływem podstawników. Wykonane analizy doświadczalne, chociażby w postaci wyznaczenia momentów dipolowych, zestawiono z teoretycznymi badaniami, co jest bardzo potrzebne w sytuacji

chęci uzyskania kompleksowego spojrzenia na nowo zsyntezowane związki. Najwyższe wartości kąta zwilżania (ang. *contact angle*, *CA*) obserwowano dla związków o momentach dipolowych większych niż 20 Debye. Zwilżalność powierzchni liści również została zbadana, co pomogło wykazać, że te SAILs mogą być potencjalnym kandydatem do bycia skutecznym środkiem ochrony roślin.

Publikacja P6 pt. *Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties* (**M. Wojcieszak**, D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna* *Molecules* 29 (2024) 1-17) to pewnego rodzaju podsumowanie zachowania amfifilowych ILs o właściwościach herbicydowych. W tym przypadku zsyntezowane związki podzielono na SAILs i powierzchniowo aktywne czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *Quaternary Ammonium Salts*, *QASs*), w oparciu o analizę termiczną. Przeprowadzone badania pokazują, że zsyntetyzowane związki wykazują wyższą aktywność niż ich analogi komercyjne, takie jak chlorek didodecyldimetyloamoniowy (DDAC) i bromek dodecylotrimetyloamoniowy (C₁₂TAB), dla których wartości krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, *CMC*) wynoszą odpowiednio 2 i 15 mM. Skuteczność właściwości przeciwdrobnoustrojowych zsyntetyzowanych związków opiera się na ich hydrofobowym charakterze amfifilowego kationu, towarzyszącemu efektowi *cut-off*. Ponadto, najlepszą zwilżalność powierzchni liści zaobserwowano przy 25°C w porównaniu do badań przeprowadzonych w temp. 15 czy 5°C, co może mieć istotne znaczenie w kontekście aplikacji syntezowanych związków.

W **publikacjach P2** oraz **P5** szczególną uwagę poświęcono aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz właściwościom powierzchniowym ILs.

W **publikacji P2** pt. *Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids* (**M. Wojcieszak***, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna *J. Mol. Liq.* 374 (2023) 1-8) zainteresowano się potwierdzeniem zależności między strukturą, aktywnością powierzchniową a działaniem biologicznym nowych imidazoliowych SAILs z jednym lub dwoma centrami amfifilowymi wobec bakterii (zarówno G-ujemnych, jak i G-dodatnich) oraz grzybów. SAILs podwójne, zawierające więcej niż osiem atomów węgla w łączniku alkilowym, wykazały najwyższą aktywność przeciwbakteryjną. Natomiast w przeciwieństwie do tego, dla ich pojedynczych analogów obserwowano efekt *cut-off*.

Z kolei w **publikacji P5** pt. *Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents* (M. Wojcieszak, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, K. Materna* RSC Adv. 13 (2023) 34782-34797) przedstawiono SAILs (z wiązaniem amidowym, amidquaty) i QASs (z wiązaniem estrowym, esterquaty) bazujących na kwasie kaprylowym. Związki te zostały zsyntezowane i scharakteryzowane pod względem ich właściwości fizykochemicznych, ale przede wszystkim pod kątem aktywności powierzchniowej. Ponadto, agregację powierzchniową badanych związków zbadano za pomocą szczegółowej analizy topograficznej (AFM). Uzyskane wyniki sugerują, że esterquaty wykazywały wyższą aktywność powierzchniową, zwilżalność i pianotwórczość niż amidquaty. Natomiast badania przeciwdrobnoustrojowe nie dawały tak jednoznacznej odpowiedzi. Dla krótszych łańcuchów, esterquaty były bardziej aktywne niż amidquaty, podczas gdy dla dłuższych łańcuchów (powyżej C₁₂) obserwowano odwrotny trend. Przedstawione w tej pracy amidquaty i esterquaty mogą być potencjalnie dobrym zamiennikiem dla formulacji przeciwdrobnoustrojowych lub stanowić alternatywę dla środków myjących stosowanych w przemyśle.

2. ABSTRACT

Researchers have been searching for new substances with properties that guarantee effective and safe use in the environment for decades. In this context, ionic liquids (ILs) are an interesting group of compounds. These compounds possess many important properties, with surface activity being one of the most significant. Determining surface properties ensures understanding of the biological activity of these substances.

The presented dissertation consists of six monothematic publications focusing on the characterization of new, biologically active ionic liquids. Key elements included determining surface activity and wetting properties of the synthesized compounds, as well as correlating biological activity with surface properties. The research results and conclusions presented expand the current knowledge about the surface activity of biologically active ionic liquids. The characterization of the studied ionic liquids allowed for hypothesizing about their possible use in agriculture (**publications P1, P3, P4, and P6**), as well as in medicine and pharmacy (**publications P2 and P5**).

In **publication P1** titled *Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids* (**M. Wojcieszak**, B. Krupa, A. Syguda, F. Walkiewicz, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna* *J. Mol. Liq.* 362 (2022) 1-14) the synthesis of morpholinium ionic liquids classified based on their herbicidal anion properties into herbicidal ionic liquids (HILs) was presented. Additionally, the surface activity of the compounds was comprehensively discussed, forming the basis for further research. According to the authors' best knowledge, this is the first literature report on wetting studies by ionic liquids with herbicidal anions on leaf surfaces. An important aspect of this work was comparing the obtained results for wheat leaves and weeds. It was demonstrated that using paraffin as a reference surface is not sufficient to describe the wetting properties of HILs. The conducted research showed that morpholinium-based ionic liquids are effective in wetting the surfaces of weed leaves without negatively affecting wheat leaf surfaces. This was also confirmed by atomic force microscopy (AFM) analysis. Furthermore, it was proven that HILs with anions based on phenoxyacids are more effective against garden cress (*Lepidium sativum*) than compounds with known herbicidal activity from the state of the art. The authors also emphasized that the observations in the publication may be significant for meeting environmental challenges and agricultural needs in the future.

The results obtained were promising enough to continue the topic in **publication P3** titled *Synthesis and surface properties of piperidinium-based herbicidal ionic liquids as a potential tool for weed control* (M. Wojcieszak*, A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna J. Agric. Food Chem. 71 (2023) 4550-4560). This publication addressed the particularly innovative issue of the runoff of HILs from leaf surfaces. Designed HILs, obtained with high yields, contained a 1-alkyl-1-methylpiperidinium cation with surface activity and a commercially available herbicidal anion: (3,6-dichloro-2-methoxy)benzoate. The mentioned compounds were characterized for surface activity and phytotoxicity, which were then correlated. Preliminary results showed greater wetting ability by all HILs compared to the commercial Dicash. The HIL with an alkyl chain of 18 carbon atoms was the most effective in wetting leaf surfaces (weeds and crop plants), with the drop of HILs with short alkyl chains (C₈–C₁₀) remaining on the leaf surface regardless of its spatial orientation. The significance of plant species, where their morphology was crucial, was also noted. Moreover, specific evidence was provided through AFM image analysis that the elongation of the alkyl chain plays a significant role in shaping the surface properties.

Publication P4 titled *Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents* (M. Wojcieszak*, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna* J. Mol. Liq. 383 (2023) 1-10) was devoted to surface-active ionic liquids (SAILs) based on imidazole, in which the 4-chlorophenoxyacetate anion is classified as herbicidally active. During the design of SAILs, the focus was on the influence of substituents that are part of the amphiphilic structure of the cation. Therefore, differences in the surface properties and phytotoxicity of the studied compounds were explained by the influence of substituents. Experimental analyses, such as determining dipole moments, were compared with theoretical studies, which is crucial for obtaining a comprehensive view of newly synthesized compounds. The highest contact angle values were observed for compounds with dipole moments greater than 20 Debye. Leaf surface wetting was also investigated, helping to show that these SAILs could be potential candidates as effective plant protection agents.

Publication P6 titled *Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties* (M. Wojcieszak, D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna* Molecules 29 (2024) 1-17) served as a kind of

summary of the behavior of amphiphilic ILs with herbicidal properties. In this case, the synthesized compounds were divided into SAILs and surface-active quaternary ammonium salts (QASs) based on thermal analysis. The conducted research shows that the synthesized compounds exhibit higher activity than their commercial analogs, such as didecyldimethylammonium chloride (DDAC) and dodecyltrimethylammonium bromide (C₁₂TAB), with critical micelle concentration (CMC) values of 2 and 15 mM, respectively. The effectiveness of the antimicrobial properties of the synthesized compounds is based on the hydrophobic nature of the amphiphilic cation, accompanied by a *cut-off* effect. Additionally, the best leaf surface wetting was observed at 25 °C compared to studies conducted at temperatures of 15 or 5 °C, which may be significant in the context of the application of synthesized compounds.

Publications P2 and **P5** focused particularly on the antimicrobial activity and surface properties of ILs. In **publication P2** titled *Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids* (M. Wojcieszak*, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna *J. Mol. Liq.* 374 (2023) 1-8), the authors aimed to confirm the relationship between structure, surface activity, and biological activity of new imidazolium SAILs with one or two amphiphilic centers against bacteria (both Gram-negative and Gram-positive) and fungi. Dicationic SAILs containing more than eight carbon atoms in the alkyl linker showed the highest antibacterial activity. In contrast, for their single analogs, a cut-off effect was observed.

Meanwhile, **publication P5** titled *Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents* (M. Wojcieszak, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, K. Materna* *RSC Adv.* 13 (2023) 34782-34797) presented SAILs (with an amide bond, amidequats) and QASs (with an ester bond, esterquats) based on caprylic acid. These compounds were synthesized and characterized for their physicochemical properties, but primarily for their surface activity. Moreover, surface aggregation of the studied compounds was examined using detailed topographic analysis (AFM). The results suggest that esterquats exhibited higher surface activity, wetting, and foaming properties than amidquats. However, the antimicrobial studies did not provide such a clear answer. For shorter chains, esterquats were more active than amidquats, whereas for longer chains (above C₁₂), the opposite trend was observed. The amidquats and esterquats presented in this work could potentially serve as good alternatives for antimicrobial formulations or as alternatives to cleaning agents used in industry.

3. WPROWADZENIE

Całokształt wyzwań ekologicznych poparty jest troską o środowisko naturalne. Działania te są rezultatem wzrastającej świadomości społecznej, która z każdym rokiem nabiera coraz większego znaczenia. Jej wyznacznikiem jest szacunek do przyrody, respektowanie zasad ochrony czy przeciwdziałanie zmianom klimatycznym. Pomimo rosnących działań proekologicznych nadal pokutuje brak zjednoczenia konsumentów, co z kolei niesie za sobą dalszą eskalację zagrożeń środowiska. Brak spójności działania prowadzi nie tylko do wyginięcia wielu gatunków zwierząt, roślin czy grzybów, ale także do nasilenia chorób u człowieka. Co więcej, zakłócenia funkcjonowania środowiska mogą być zarówno dla nas, ludzi, jak i innych istot żywych katastrofalne w skutkach.

Według naukowców kluczowe jest zrównoważone gospodarowanie zasobami przyrodniczymi, rozumiane jako skuteczne i efektywne stosowanie nowych preparatów chemicznych. Dotyczy to nie tylko sektora rolnictwa, ale także medycyny. Zatem istotą jest inwestowanie w tworzenie oraz w kolejnym kroku wdrażanie nowych rozwiązań technologicznych opartych na zasadach zielonej chemii. Sprostać temu wyzwaniu mogą ciecze jonowe. Źródło kationów i anionu dla tego typu związków może być pochodzenia syntetycznego lub naturalnego. W przypadku pierwszej opcji bardzo ważne jest skupienie się na zminimalizowaniu wystąpienia negatywnego skutku dla środowiska i zdrowia człowieka. Natomiast drugie rozwiązanie niesie za sobą pozytywny wydźwięk, który przejawia się we wzrastającej liczbie doniesień naukowych na temat cieczy jonowych na bazie naturalnych surowców. W celu właściwego wykorzystania danych związków podstawowym zadaniem jest scharakteryzowanie zsyntezowanych aktywnych biologicznie cieczy jonowych, w szczególności pod kątem ich właściwości powierzchniowych. Poprawna interpretacja właściwości powierzchniowych, w tym zwilżających ma kluczowe znaczenie w aplikacyjnym zastosowaniu związków (Rysunek 1). Dodatkowo są to związki perspektywiczne, a ich amfifilowa struktura sprawia, że można wykorzystywać je jako alternatywę dla komercyjnie stosowanych surfaktantów, których wpływ na ekosystem budzi w świecie nauki kontrowersję. Zważywszy na przedstawiony argument oraz fakt możliwości stosowania naturalnych surowców, zasadne jest skupienie się na aktywnych biologicznie cieczach jonowych o właściwościach powierzchniowych jako przyszłości nie tylko nauki, ale również przemysłu.



Rysunek 1. Graficzne przedstawienie roli aktywności powierzchniowej w charakterystyce cieczy jonowych o potencjale aplikacyjnym

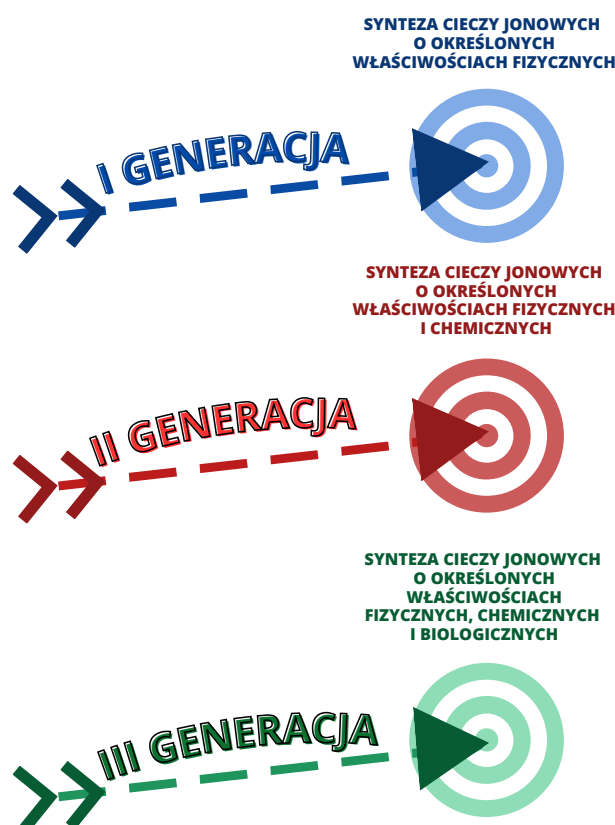
3.1. Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe

Ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids*, ILs) to interesujące związki, w których zarówno kation, jak i anion mogą być pochodzenia organicznego lub nieorganicznego [1,2]. Przedłożona definicja jest powszechnie znana i akceptowana przez środowisko naukowe. Ze względu na występowanie silnych wiązań pomiędzy kationem a anionem oraz powinowactwo między jonami, ciecze jonowe nazywane są solami [3]. W celu chronologicznego umiejscowienia ILs na osi czasu, należałoby skoncentrować się na przełomie XIX i XX wieku, kiedy to funkcjonowała taka terminologia, jak stopione sole, stopione płyny czy stopione jony [4]. Natomiast współcześni naukowcy definiują tę grupę jako niskotemperaturowe ciecze jonowe lub po prostu ciecze jonowe, czyli związki o strukturze jonowej, których temperatura topnienia nie przekracza 100°C [5,6]. Warto wspomnieć, że aktualnie stosowana nazwa po raz pierwszy użyta została w 1936 roku.

Jak donoszą źródła literaturowe zainteresowanie cieczami jonowymi do roku 1980 było znikome i obejmowało zaledwie kilka zgłoszeń patentowych [6]. Natomiast 20 lat później liczba ta wynosiła już 100. Z kolei w 2004 roku wzrosła do 800 [7-9]. Od tego czasu wartość ta stale powiększa się, co wskazuje na duże przywiązanie środowiska naukowego oraz przemysłowego do ILs [10,11]. Realnym powodem, przez który zintensyfikowano badania nad cieczami jonowymi, jest chęć poszukiwania alternatywy dla lotnych rozpuszczalników organicznych. Rozpuszczalniki te stanowią główne źródło zanieczyszczeń, szczególnie w prężnie rozwijających się sektorach przemysłu, zarówno chemicznego [12,13], jak i farmaceutycznego [14].

To, co wyróżnia ciecze jonowe (ILs) spośród innych związków, to ich możliwość projektowania. Jest możliwe otrzymanie substancji o obniżonej temperaturze topnienia

w wyniku połączenia asymetrycznych kationów wraz ze słabo koordynującymi anionami. Inny przykład dotyczy połączenia ILs z rozpuszczalnikami o wysokiej polarności lub z takimi o niskiej polarności, bądź z obydwoma [15]. Możliwość dokonania selekcji, czyli doboru pożądanych właściwości fizycznych, chemicznych czy biologicznych jest bardzo ważny pod kątem potencjalnego zastosowania cieczy jonowych. W celu precyzyjnego uporządkowania stanu wiedzy w 2007 roku wprowadzony został podział ILs na trzy generacje. Na Rysunku 2 przedstawiono ich schematyczną klasyfikację.



Rysunek 2. Podział cieczy jonowych w oparciu o trzy generacje

Do I generacji cieczy jonowych zalicza się związki, których połączenie kation-anion determinuje ich właściwości fizyczne. Do właściwości zalicza się obniżoną prężność par i wysoką stabilność termiczną [16]. Ponadto ILs należące do tej generacji często wykorzystywane były w badaniach elektrochemicznych jako idealne rozpuszczalniki bądź w reakcjach enzymatycznych. Jednak w tym przypadku zostały wyparte przez bardziej przyjazne dla środowiska (biokompatybilne) ILs drugiej i trzeciej generacji [17]. Natomiast do ich wad zalicza się wrażliwość na działanie powietrza lub wody [18], niska biodegradowalność, wysoka toksyczność w stosunku do środowiska wodnego

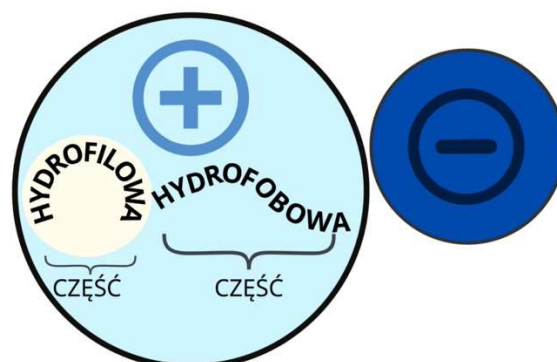
oraz wysoka kosztowność, których problem próbowano rozwiązać wprowadzając koncepcję drugiej generacji ILs [15,19].

II generacja cieczy jonowych zaprojektowana została tak, aby ostatecznie otrzymać produkt o konkretnych właściwościach fizykochemicznych. Związki należące do tej generacji zawierają jedną lub więcej specyficznych grup funkcyjnych odpowiedzialnych za reaktywność chemiczną, szerokie okno elektrochemiczne, łatwopalność, solwatację, indukcję asymetryczną oraz bilans tlenowy. W porównaniu do I generacji, sole należące do tej grupy są niewrażliwe na wilgoć, natomiast dłuższa ich ekspozycja na powietrzu może powodować wystąpienie zmian właściwości fizykochemicznych [20]. II generacji ILs wykorzystywane są jako ligand w związkach kompleksowych, rozpuszczalniki reakcyjne, materiały energetyczne lub składnik smarów.

III generacja i zarazem ostatnia, wydaje się być najbardziej interesującą grupą związków, ponieważ łączy w sobie ILs o właściwościach dwóch powyżej wspomnianych generacji. Niemniej jednak w tym przypadku istotny jest aspekt biologiczny, który ma kluczowy wpływ na otaczające środowisko, a w szczególności organizmy żywe. Struktura cieczy jonowych III generacji oparta jest na biodegradowalnych, naturalnych oraz nietoksycznych jonach, np. na bazie choliny, aminokwasów, cukrów czy alkilosiarczanów. W literaturze często ILs z tej generacji określa się mianem dwufunkcyjnych. W ujęciu obrazowym przedstawia się to poprzez połączenie dwóch jonów wchodzących w skład struktury. Pierwszy odpowiedzialny jest za aktywność biologiczną oraz drugi, w postaci przeciwjonu, nadaje właściwości, np. określoną rozpuszczalność, toksyczność lub też potęguje aktywność biologiczną. Przykładowo, kation może przejawiać działanie przeciwbakteryjne, przeciwzapalne czy przeciwgrzybicze, natomiast anion przeciwzapalne, antybiotykowe i witaminowe [4,14].

Coraz częściej w literaturze pojawia się propozycja bazująca na połączeniu jonu o budowie amfifilowej z przeciwjonem o właściwościach biologicznych. Na początku lat 80. podjęto próby scharakteryzowania sposobu samoorganizacji niejonowego surfaktantu Tritonu X-100 w cieczach jonowych, tj. azotanie(V) etyloamoniowym (EAN) [21]. Te badania konsekwentnie prowadziły do zajmowania się dalszymi próbami syntezy ILs, które wspierałyby samoorganizację surfaktantów, np. w postaci ciekłych w temperaturze pokojowej cieczy jonowych (ang. *Room Temperature Ionic Liquids, RTILs*) jako rozpuszczalników umożliwiających tworzenie różnych struktur, w tym micel, ciekłych kryształów, pęcherzyków lub innych nanocząsteczek [21–23]. Patrząc przez pryzmat dominującej budowy hydrofilowo-hydrofobowej (amfifilowej)

surfaktantów, jak i właściwości III generacji cieczy jonowych postanowiono połączyć te dwie grupy związków w formie jednej i nazwać je aktywnymi powierzchniowo cieczami jonowymi (ang. *Surface Active Ionic Liquids, SAILs*) (Rysunek 3).



Rysunek 3. Poglądowe przedstawienie struktury SAIL z amfifilową naturą kationu

Zazwyczaj pod względem struktury to właśnie kation ma budowę amfifilową, w której część hydrofobową stanowi co najmniej jeden lub więcej długi podstawnik alkilowy, zawierający zazwyczaj osiem lub więcej atomów węgla [24,25]. Podążając za danymi zawartymi w opracowaniach naukowych [25], wnioskuje się mniejsze zainteresowanie strukturą przeciwjonu SAILs. Jest to spowodowane funkcją, jaką pełni przeciwjon, a mianowicie zagwarantowanie odpowiedniej rozpuszczalności związków, jak również przebiegu procesu agregacji oraz micelizacji. Niemniej jednak nie zmienia to faktu, że długi podstawnik alkilowy może znajdować się także w anionie lub w obu (zarówno w kationie, jak i anionie) [26]. W pracy Wojcieszak i in. [27] autorzy sugerują, że przeciwjon w zależności od stopnia hydrofobowości, może tworzyć tzw. otoczkę, która oddziela micelle od otaczającej wody objętościowej.

Sharma i in. [26] bazują na podziale SAILs, przede wszystkim w oparciu o umiejscowienie podstawnika alkilowego, na kationowe, anionowe i biamfifilowe SAILs. Kationowe SAILs (imidazoliowe, piperidyniowe, fosfoniowe, pirolidyniowe i pirydyniowe) są najczęściej badane, a ich samoorganizująca się natura umożliwia zastosowanie jako nośniki leków w chemii medycznej, farmacji i innych pokrewnych dziedzinach. Zgodnie z danymi literaturowymi ok. 90% kationowych SAILs stanowią imidazoliowe cieczy jonowe, np. związki z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym. Jako amfifile kationowe wykazują tak samo jak konwencjonalne surfaktanty skłonność do micelizacji, przy czym ich wartość krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration, CMC*) jest niższa niż dla bromku alkilotrimetyloamoniowego [24]. Z kolei Baker i in. [28] również opisali kationowy SAILs na bazie kationu 1-alkilo-1-

metylopirolidyniowego, odnosząc się do konwencjonalnych surfaktantów. Coraz częściej aktywność powierzchniową tej grupy związków poddaje się analizie na podstawie badań spektroskopowych [29]. W anionowych SAILs długi łańcuch alkilowy bezpośrednio przyłączony jest do przeciwjonu, tj. alkilosulfonianu, siarczanu, fenolanu, azydku, karboksylanu czy tlenku alkilu [26,30]. Wymienione aniony organiczne oraz nieorganiczne zastępowane są przez naturalny przeciwjon na bazie aminokwasów [3,31,32]. Ponadto wartości CMC wyznaczone dla anionowych SAILs są niższe niż ich kationowych odpowiedników [33], a ich zastosowanie skupione jest na chemii gospodarczej [26]. Natomiast biamfifilowe SAILs są połączeniem dwóch powyżej wspomnianych grup związków. Pierwszym opisanym w literaturze biamfifilowym SAIL był dioktylosulfobursztynian benzyloheksadecylotrimetyloamoniowy, który w roztworze agreguje się w postaci pęcherzyków lub tworzy odwrócone micelle [34].

Zasygnalizowane wcześniej porównywanie aktywności powierzchniowej SAILs z konwencjonalnymi związkami powierzchniowo czynnymi jest coraz częściej poruszane na łamach publikacji naukowych [24,25]. Chęć wykonywania badań skoncentrowanych na pomiarach napięcia powierzchniowego, które jest kluczowym narzędziem do interpretacji zjawisk dotyczących procesu agregacji oraz micelizacji w roztworze danego rozpuszczalnika, skłoniło naukowców do zastąpienia konwencjonalnych surfaktantów opisanymi powyżej SAILs. W związku z tym, hydrofilowo-hydrofobowa budowa oraz szereg właściwości związanych z aktywnością powierzchniową pozwalają definiować amfifilowe ciecze jonowe jako związki zachowujące się jak surfaktanty [25,26]. Niemniej jednak coraz częściej w literaturze funkcjonuje przekonanie o wyższości zalet SAILs nad komercyjnymi związkami powierzchniowo czynnymi, co przedstawiono na Rysunku 4.



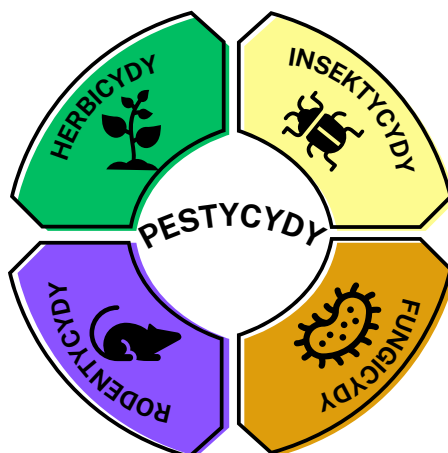
Rysunek 4. Zalety SAILs w porównaniu z konwencjonalnymi surfaktantami [26]

Do dodatkowych korzyści, jakie deklarują należące do III generacja ILs, w tym SAILs, należy relatywnie niski koszt produkcji oraz brak wymogu wdrażania procesu oczyszczania gotowego związku [35]. Co ciekawe, niektórzy naukowcy nieustannie doszukują się konieczności wydzielenia kolejnej generacji. Niemniej jednak rosnący sceptycyzm pozostałych badaczy, co do zasadności wprowadzenia zmian w ogólnie akceptowalnym podziale, skutkuje brakiem powszechnej aprobaty tych działań.

3.2. Aktywne biologicznie ciecze jonowe w ujęciu agrochemii

Plony jako najważniejszy zysk pozyskiwany z roślin uprawnych narażony jest na działanie licznych patogenów chorobotwórczych, owadów, drobnych gryzoni czy chwastów. W celu zniwelowania strat w plonach wykorzystuje się ciecze jonowe, które stanowią barierę ochronną dla roślin. Zastosowanie związków jonowych dodatkowo pozwala na skuteczne i efektywne przyspieszenie wzrostu i rozwoju wielu gatunków roślin uprawnych. Zatem ILs mogą pełnić funkcje stymulantów, które indukują mechanizmy odpornościowe wytworzone przez rośliny, czyli tzw. SAR (ang. *Systemic Acquired Resistance*) [36,37]. W doniesieniach literaturowych podkreśla się, że zastosowanie mentolu lub innych terpenów [36] czy choliny [38] do syntezy cieczy jonowych jako induktorów odpornościowych roślin, sprzyja ekologicznemu podejściu zarówno do środowiska, jak i człowieka.

Sektor agrochemii wykorzystuje pestycydy, a więc środki ochrony roślin do zachowania plonów we właściwej kondycji. W zależności od czynnika szkodliwego wyróżnia się: insektycydy (do zwalczania niepożądanych owadów), fungicydy (ochrony przed grzybami), herbicydy (skupiające się na niwelowaniu ilości chwastów na polach uprawnych) oraz rodentycydy (używane do walki z drobnymi gryzoniami) (Rysunek 5) [39]. Wiedza na temat zastosowania pestycydów ewoluowała od lat 70. XIX wieku. Początkowo skupiano się na naturalnym podejściu, stosując najczęściej produkty pochodzące od źródeł odzwierzęcych, roślinnych lub w sposób mechaniczny radzono sobie z problemami. Obecnie przede wszystkim bazuje się na środkach chemicznych, pozwalających na szybkie i efektywne zarówno kontrolowanie ilości, jak i jakości plonów [40].



Rysunek 5. Podział pestycydów w perspektywie agrochemii [40,41]

Na świecie zużycie przedstawionych na Rysunku 5 grup pestycydów z roku na rok rośnie (2020 r. wynosiło ponad 3,5 mln ton/rok [42]). Niemniej jednak wartością stałą w tym przypadku jest przeważająca ilość stosowanych herbicydów, które zdecydowanie dominują nad pozostałymi środkami ochrony plonów [42]. W celu kontrolowania szkodliwego wpływu pestycydów na ekosystem oraz powiązanych z nim organizmów żywych, niewątpliwie potrzebne są nowe techniki lub metody badania akumulujących się w środowisku, a więc innowacyjne podejście do wspomnianych związków. Alternatywnym rozwiązaniem jest zamiana dotychczasowych pestycydów na rzecz tzw. agrochemicznych ILs. Ta grupa związków wykazuje szereg zalet, m. in. brak lotności, lepszą biodegradowalność, zmniejszone przedostawanie się do gleby, a więc niższą toksyczność w odniesieniu do przyrody.



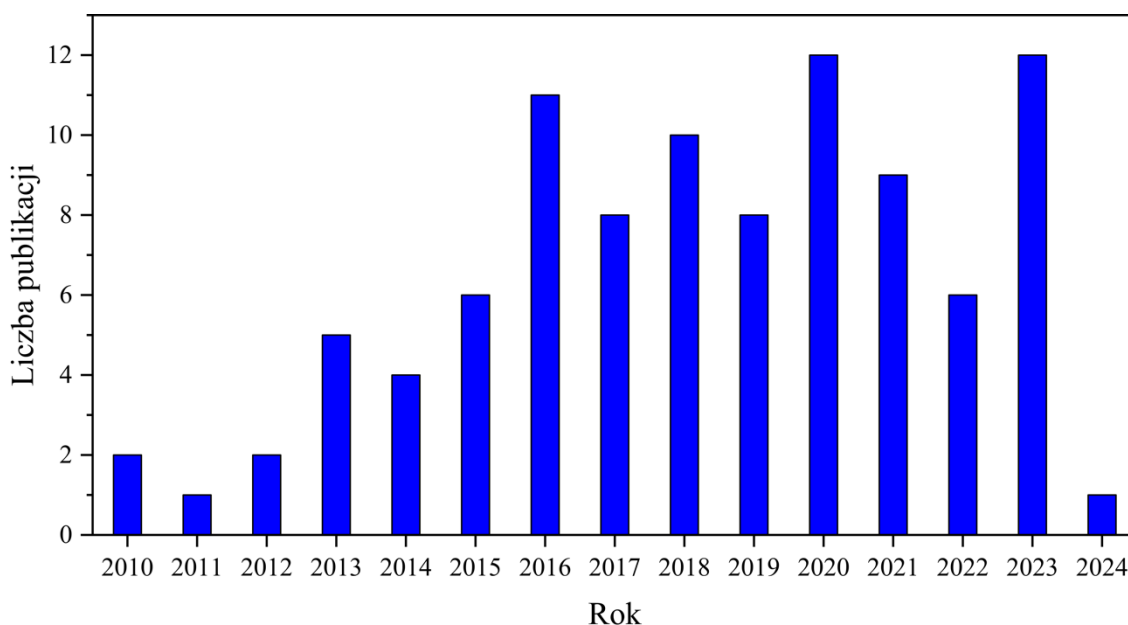
Herbicydowe ciecze jonowe

W przypadku herbicydów ciekawą i godną uwagi propozycją okazały się herbicydowe ciecze jonowe (ang. *Herbicidal Ionic Liquids, HILs*). Pierwsze wzmianki literaturowe na temat HILs pojawiły się w 2010 roku w czasopiśmie naukowym *Przemysł Chemiczny*. Badania okazały się na tyle obiecujące, że dwa ośrodki naukowe (Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej wraz z Instytutem Ochrony Roślin - Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu) zdecydowały się na kontynuację tej tematyki, czego rezultatem była publikacja w czasopiśmie *Tetrahedron*. Główne zainteresowanie herbicydowymi cieczami jonowymi obejmuje wspomniane już dwa pionierskie ośrodki badawcze. Niemniej jednak pracę w tym obszarze naukowym podjęły jeszcze m.in. China Agricultural University w Chinach, Uniwersytet

Przyrodniczy w Poznaniu, Uniwersytet Warszawski oraz University of Alabama w Stanach Zjednoczonych.

Początkowo synteza herbicydowych cieczy jonowych oparta była na anionach organicznych podzielonych na trzy niezależne grupy, tj. aniony syntetycznych herbicydów, aniony pochodzące od naturalnych surowców oraz od takich związków, które powszechnie nie są uznawane za herbicydy. Do tej pory najczęściej wykorzystywano aniony syntetycznych herbicydów, przez wzgląd na łatwy dostęp, stosunkowo niską cenę oraz akceptowalną przez większość krajów na świecie budowę zgodną z systemem HRAC (*ang. Herbicide Resistance Action Committee*). Do wspomnianej powyżej grupy zalicza się pochodne m.in. fenoksykwasów, sulfonilomocznika, eterów difenyłowych, kwasów benzoosowego czy pikolinowego.

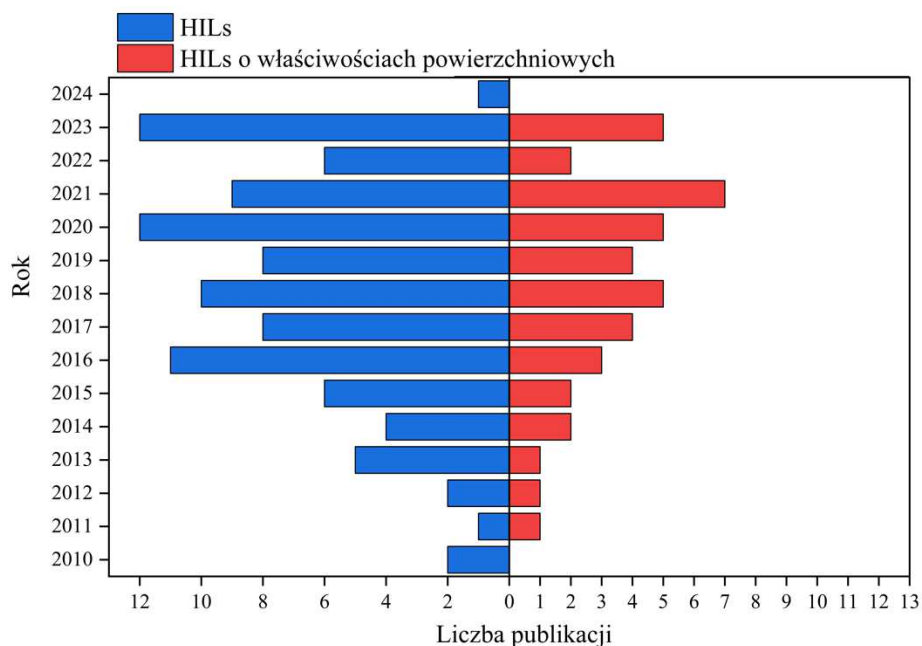
Badania nad potencjałem aplikacyjnym HILs rozpoczęły się w 2007 roku. Pierwsze testy skupione były na porównaniu zsyntezowanych związków z dostępnymi komercyjnie preparatami, tj. solą sodową MCPA oraz estrem będącym pochodną MCPA. Analizy polowe zobrazowały, że roztwory na bazie HILs wykazują wyższą aktywność chwastobójczą przy zastosowaniu mniejszej dawki w porównaniu do preparatów komercyjnych. Kontynuując myśl, naukowcy nieprzerwanie podążali za rozwinięciem tematyki herbicydowych cieczy jonowych, czego rezultatem jest rosnąca liczba opublikowanych artykułów naukowych. Dane statystyczne, potwierdzające powyższe stwierdzenie przedstawiono na Rysunku 6.



Rysunek 6. Liczba publikacji na przełomie lat 2010-2024 na temat HILs (dane z bazy Scopus z dnia 12.02.2024 r.)

Dane zaprezentowane na Rysunku 6 upoważniają do poruszenia kilku interesujących kwestii. Po pierwsze, w perspektywie lat 2010-2023 zwiększało się zainteresowanie tematyką HILs, co przede wszystkim ma związek z nieustanną koniecznością tworzenia nowych środków ochrony roślin. Powodem jest m.in. uodparnianie się chwastów na stosowane preparaty komercyjnie [43]. Ponadto, rosnąca świadomość ekologiczna spowodowała pojawienie się tendencji do syntezy HILs na bazie naturalnych związków bądź pochodzących ze źródeł odnawialnych, m.in. betainy [44,45], karnityny [46], glicyny [47], choliny [48], d-glukozy [49].

Kolejne, równie ważne zagadnienie skupia na sobie chęć maksymalnego wykorzystania herbicydowych cieczy jonowych w aplikacji poprzez skoncentrowanie się na poszczególnych właściwościach fizykochemicznych, jakimi wyróżniają się dane związki. Takie podejście jest zasadne, ponieważ konieczne jest scharakteryzowanie nowych substancji, czyli jej podstawowych parametrów, takich jak: rozpuszczalność, lotność, toksyczność, możliwość potencjalnej adsorpcji w glebie oraz właściwości powierzchniowych [50]. Wspomniana aktywność powierzchniowa to jedna z tych właściwości, która poruszana jest w literaturze dotyczącej HILs. Jak wynika z bazy *Scopus* dotychczas opublikowano 42 artykuły naukowe odnoszące się do właściwości powierzchniowych herbicydowych cieczy jonowych, co w łącznej skali publikacji na temat HILs stanowi dominującą liczbę (Rysunek 7).



Rysunek 7. Liczba publikacji na przełomie lat 2010-2024 porównujących zainteresowanie HILs oraz HILs z aktywnością powierzchniową (dane z bazy Scopus z dnia 12.02.2024 r.)

W badaniach naukowych podstawowych interpretuje się aktywność powierzchniową HILs o strukturze amfifilowej poprzez analizę ich sposobu agregacji zarówno w roztworze, jak i na granicy międzyfazowej. Szczególnie rozważeniom poddaje się analizie pojedyncze HILs o jednym centrum hydrofilowo-hydrofobowym lub analogicznie podwójne HILs o dwóch centrach hydrofilowo-hydrofobowych. Podążając za opisem wyróżnia się związki z anionem herbicydowym o kationie amoniowym, imidazoliowym, piperydyniowym, pirydyniowym. Osobne zagadnienie stanowią grupy funkcyjne obecne w strukturze, np. grupa amidowa, estrowa, eterowa, które mogą wpływać na nazewnictwo tego typu związków, tak jak w przypadku amidquatów czy esterquatów. Istotnym elementem analizy jest wyznaczanie poszczególnych parametrów opisujących stopień aktywności powierzchniowych związków, gdyż jest to istotne dla potencjonalnego zastosowania danych HILs w przemyśle. Wspomnianymi parametrami są krytyczne stężenie micelizacji (CMC) oraz napięcie powierzchniowe w stężeniu wykorzystywanym do oprysku lub napięcie powierzchniowe które towarzyszy procesowi micelizacji (γ_{CMC}) oraz sprawność obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}), a także wartości kąta zwilżania (ang. *Contact Angle, CA*), co zobrazowano na Rysunku 8.



Rysunek 8. Najważniejsze parametry opisujące właściwości powierzchniowe HILs wykorzystywane do interpretacji aktywności chwastobójczej (opracowanie własne)

Li i in. [51] porównali aktywność powierzchniową chlorków alkilotrimetyloamoniowych o $n = 12, 14$ lub 16 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, które to związki są powszechnie znane jako środki chwastobójcze, z syntezowanymi dichlorooctanami amoniowymi o zmiennych grupach funkcyjnych. Komercyjne związki miały wyższe wartości parametrów CMC oraz γ_{CMC} od badanych HILs, co oznacza lepsze właściwości powierzchniowe zsintezowanych cieczy jonowych. Ponadto udowodnili, że związki zawierające grupy hydroksyetylowe są skłonne do oddziaływania z błonami

roślinnymi, dzięki tworzącymi się wiązaniami wodorowym lub powstającym oddziaływaniom elektrostatycznym, które wpływają na proces permeabilizacji.

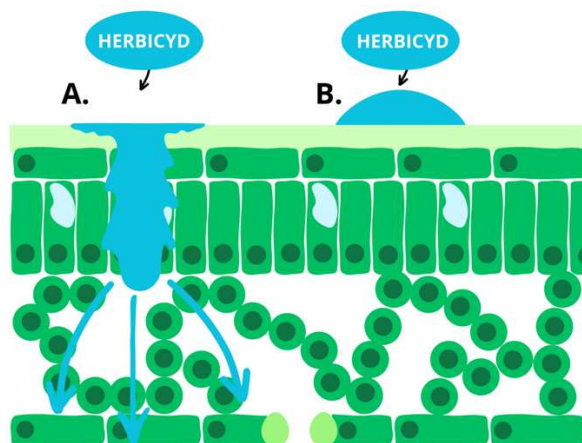
Natomiast Tang i in. [52] analizowali HILs na bazie kwasu 5-[2-chloro-4-(trifluorometylo)-fenoksy]-2-nitrobenzoesowego i zmiennym kationie. Zasugerowali poprzez analizę wartości γ_{CMC} , że obecność w strukturze związku, kationu o długim podstawniku alkilowym i sfunkcjonalizowanym przez grupy fluorescencyjne, sprzyja większemu wchłanianiu aktywnego centrum herbicydowego, a tym samym zapewnia wyższą aktywność chwastobójczą.

Do tej pory omówieniu poddano związki, w których wydłużanie łańcucha alkilowego było czynnikiem determinującym aktywność powierzchniową HILs. Niemniej jednak także związki cykliczne czy heterocykliczne mogą wpływać na aktywność biologiczną cieczy jonowych z anionem herbicydowym. Jak donosi Wang i in. [53] analizując szereg HILs, to właśnie związek z kationem pirydyniowym odznaczał się najwyższą skłonnością do redukcji napięcia powierzchniowego. W efekcie ta ciecz jonowa wykazuje wyższą podatność do przyczepiania się do powierzchni liści roślin oraz wydłuża czas retencji kropeł pokrywających układy biologiczne.

W publikacjach rzadziej przedstawia się zależność pC_{20} od aktywności biologicznej HILs. Zgodnie z ogólnym stanem wiedzy, wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego wzrasta również skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego [54]. Niemniej jednak istnieją odstępstwa od tej tendencji, co zaproponowała Turguła i in. [55], oraz [56] dla badań, których kationy związków oparte były na alkilowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO) i anion pochodzący od naturalnie występującego kwasu pelargonowego. Te z najdłuższym łańcuchem hydrofobowym wykazały najniższą aktywność chwastobójczą, przy jednocześnie najwyższej aktywności przeciwgrzybiczej.

W literaturze naukowcy przedstawiają zależność redukcji suchej masy od wartości kąta zwilżania [50,57,58]. Kaczmarek i in. [47] udowodnili, że wykonując takie działanie można osiągnąć wysoki współczynnik korelacji ($R > 0,85$). Dodatkowo zasugerowali łatwe określenie aktywności chwastobójczej danych związków poprzez wykonanie badań zwilżalności roztworów użytkowych. Te same wnioski sformułowano analizując podwójne cieczy jonowe na bazie (4-chloro-2-metylofenoksy)octanu oraz tryptofanu [59] bądź *trans*-cynamonianu [60]. W tym przypadku autorzy szczególnie upatrywali lepsze działanie herbicydowe HILs jako efekt zwiększania liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

Warto zaznaczyć, że wszystkie korelacje wartości CA z aktywnością biologiczną dotyczyły bazowania na modelowej hydrofobowej parafinie, czyli jak podają autorzy, powierzchni imitującej zewnętrzną strukturę liścia [47,56,57,59,61,62]. Powyższe rozważania dotyczą badań zwilżalności. Tematyka ta jest bardzo interesująca, bowiem odnosi się do właściwości użytkowej herbicydowych cieczy jonowych o budowie amfifilowej. Co więcej, stanowią one wyznacznik zdolności danego związku do pokrywania powierzchni układów biologicznych. Wspomniana zwilżalność jest decydującym parametrem pomagającym w aplikacyjnym wykorzystaniu tego typu związków. HILs są projektowane po to, aby stanowić zamienniki komercyjnie wykorzystywanych herbicydów, których celem jest zniwelowanie roślin dwuliściennych występujących na polach uprawnych [63]. Niemniej jednak, sam proces polegający na rozpylaniu herbicydu oraz jego wnikaniu z powierzchni liścia do wnętrza rośliny w kierunku korzeni, łodyg, i innych części stanowi wyzwanie. Z biologicznego punktu widzenia proces ten zwany jest translokacją i uzależniony jest od takich czynników, jak rodzaj herbicydu oraz mechanizm jego działania. Inna forma przedostawania się pestycydu wykorzystywana do zwalczania chwastów odbywa się poprzez aparaty szparkowe, które naturalnie znajdują się na powierzchni liści (Rysunek 9).





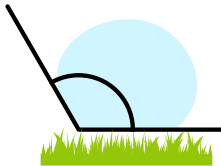
Rysunek 9. Schematyczna interpretacja sposobu wnikania kropli pestycydu przez biologiczną strukturę liścia A. herbicyd systemowy; B. herbicyd kontaktowy (opracowanie własne)

Niektóre herbicydy tzw. kontaktowe, jak sama nazwa wskazuje, nie przemieszczają się w roślinie lub czynią to, ale w ograniczony sposób. Ich zasada funkcjonowania opiera się na minimalnym miejscowym działaniu. W związku z tym dawka aplikacyjna tego rodzaju pestycydu musi być na tyle wystarczająca, aby dokładnie pokryć powierzchnie liścia. Do herbicydów kontaktowych zalicza się np. diklofop, dinoseb, dikwat i parakwat.

Natomiast przeciwieństwem do wspomnianych pestycydów są herbicydy systemowe, które mogą być transportowane do innych części rośliny. Zmieniają one funkcje biologiczne rośliny dwuliściennej w wyniku zakłócania pewnych reakcji biochemicznych. Zatem po aplikacji pestycydu, przenika on przez powierzchnie liści do głębszych części rośliny i przemieszcza się w do miejsca działania. Glifosat, atrazyn, kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy (2,4-D) i symazyna zaliczane są do przykładowych herbicydów systemowych [64].

Punktem wspólnym powyższych rozważań na temat zwilżalności powierzchni liści jest stosowana metoda badawcza. Zgodnie z obowiązującymi zasadami, w celu ilościowej oceny zwilżalności badanej powierzchni wykorzystuje się kąt zwilżania (ang. *Contact Angle*, CA). Z definicji jest to kąt, który wyznacza styczna do powierzchni kropli cieczy umiejscowionej na danej powierzchni. Wspomniana styczna ustala punkt trójfazowy, tj. na skraju faz ciekłej, stałej oraz gazowej [65]. W literaturze dostępnych jest kilka interpretacji zjawiska zwilżania, które zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Podział metod wyznaczania kąta zwilżania w oparciu o opisywane modele [65]

MODEL YOUNGA	MODEL WENZELA	MODEL CASSIE-BAXTERA
RÓWNANIE OPISUJĄCE MODEL		
$\gamma_{lg} \times \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$	$\cos\theta_r = r \times \cos\theta$	$\cos\theta_r = f(\cos\theta + 1) - 1$
θ –wartość równowagowego CA; γ –napięcie międzyfazowe na granicy: γ_{lg} – ciecz-gaz; γ_{sg} –ciało stałe-gaz; γ_{sl} –ciało stałe-ciecz.	r –stosunek występujący między powierzchnią wypukłą i płaską, przy czym $r >$ odnosi się do powierzchni szorstkich.	f –frakcja ciała stałego, która jest w ścisłym kontakcie z cieczą. Przy czym f dąży do 0 dla powierzchni wysoce chropowatych, a $\theta_r \approx 180^\circ$. W takiej sytuacji powierzchnia jest niezwilżana.
DO JAKICH POWIERZCHNI?		
Dedykowane powierzchniom jednorodnym i gładkim.	Dedykowane powierzchniom chropowatym i niejednorodnym.	Dedykowane powierzchniom chropowatym i niejednorodnym.
INFORMACJE DODATKOWE NA TEMAT MODELU		
Sugeruje podział na powierzchnię: <ul style="list-style-type: none"> • superhydrofobową; $\theta \geq 150^\circ$ • hydrofobową; $150^\circ > \theta > 90^\circ$ • hydrofilową; $90^\circ > \theta > 10^\circ$ • superhydrofilową. $10^\circ > \theta > 0^\circ$ 	Model ten zakłada zwiększenie wartości CA wraz ze wzrostem chropowatości, a spodek wartości CA dla powierzchni gładkich. Równanie opisuje homogeniczne powierzchnie.	Równanie opisuje heterogeniczne powierzchnie.
WIZUALNE PRZEDSTAWIENIE MODELU		
		

Na podstawie przedstawionych danych wnioskuje się, że zarówno model Wenzela i Cassie-Baxtera dotyczy powierzchni rzeczywistych, do których zalicza się układy biologiczne (liście roślin). Niemniej jednak występowanie odpowiedniego stanu podyktowane jest napięciem powierzchniowym stosowanego roztworu. Taylor i in. [66,67] sugerują, że w sytuacji, kiedy napięcie powierzchniowe cieczy jest zbyt niskie, to ciecz wnika w powierzchniowe struktury morfologiczne. Stan ten dotyczy modelu Wenzela. W warunkach, w których napięcie powierzchniowe roztworu jest na tyle wysokie, wtedy kropla cieczy styka się z włoskami i woskiem występującymi na powierzchni liści. Dzieje się tak, ponieważ powietrze między cieczą a włoskami czy woskiem nie może ulec wyparciu. W takim przypadku występuje model Cassie-Baxtera.

W literaturze [68] znany jest stan pośredni między tym preferowanym przez Wenzela i Cassiego-Baxtera. Jest to model opisujący częściowe zwilżanie powierzchni przez kroplę przy równocześnie częściowym zetknięciu się jej z powietrzem. Dodatkowo uwzględnia ono takie czynniki jak chropowatość zarówno powierzchni jak i fragment kropli będącej w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią. W myśl zaproponowanego modelu wyprowadzony został poniższy wzór

$$\cos\theta_r = r \cdot f(\cos\theta + 1) - 1 \quad (1)$$

w którym $f = 1$ charakterystyczne dla stanu Wenzela.

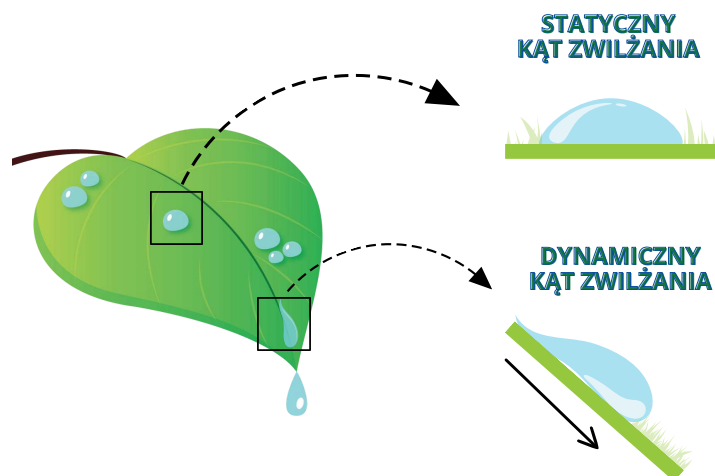
Przejście między stanem Wenzela i Cassiego-Baxtera może być spowodowane poprzez czynniki zewnętrzne, do których zalicza się m.in. ciśnienie. Bormashenko i in. [68] opisują, że zmiany między poszczególnymi stanami są nieodwracalne, a towarzyszą im występujące ograniczenia energii powierzchniowej.

Metoda siedzącej kropli (ang. *Sessile Drop Method, SDM*) jest to metoda analityczna, która wykorzystywana jest podczas badań zwilżalności powierzchni liści. Na wartości kąta zwilżania w trakcie wykonywania pomiarów wpływają czynniki bezpośrednio związane z morfologią liści oraz pośrednie, czyli niezależne od materiału biologicznego. Ponadto, spadek wartości CA jest konsekwencją zmiany kształtu kropli, który determinuje rozprzestrzenianie się kropli na powierzchni liścia, jej parowania czy absorpcji przez układ biologiczny [69], a także temperatury czy wilgotności pomieszczenia badawczego. Takie podejście w literaturze opisali Papierowska i in. [70], którzy analizowali zmiany CA w funkcji czasu. Autorzy badali zwilżalność w kontekście pokrywania liści roztworem pestycydów oraz szybkość parowania kropeł. Wnioskowali,

że różnice w zwilżalności determinowane są poprzez samą morfologię struktury powierzchni liści, która jest specyficzna dla określonego gatunku rośliny [71,72]. Niemniej jednak niektóre badania wykazały, że zwilżalności liści uzależniona jest głównie od zawartości warstwy lipidowej (kutykuli) bogatej w m.in. woski, kwasy tłuszczowe, polisacharydy czy fenole [69,73,74]. Inne zagadnienie dotyczy chropowatości liści. Istnieje wiele hipotez zakładających zachowanie się kropeł cieczy naniesionych na powierzchnię liścia [75]. Jedna z nich konstruuje tezę, że krople mogą w większym stopniu przylegać do końcówki liścia z powodu zróżnicowanych mikrostruktur powierzchni obecnych w tym obszarze, inna z kolei odnosi się do aerodynamiki związanej z przepływem powietrza oraz elastyczności liści [76].

Ciekawe założenia sugerowane są przez Lages i in. [77], którzy zakładali występowanie równowagi termodynamicznej w trakcie pomiarów CA. Taka równowaga jest możliwa w wyniku zachowania przez system tych samych właściwości w stałym czasie [70,77]. Co więcej, we wspomnianej pracy stwierdzono, że utrzymanie określonej objętości kropli umożliwi wyeliminowanie wpływu siły grawitacyjnej. Lages et. al. [77] bazowali na warunkach laboratoryjnych, nie uwzględniając działania czynników zewnętrznych. Co prawda, takie podejście pozwala na analityczne rozwiązanie problemu, jednak jest wątpliwe zważywszy na brak interpretacji wpływu np. temperatury czy wilgotności otoczenia [69].

Inna bardzo ważna kwestia skupiająca się na scharakteryzowaniu zwilżalności powierzchni liści dotyczy dynamicznego kąta zwilżania, definiowanego jako kąt spływania (ang. *sliding angle*, SA) lub przez niektórych nazywanych kątem poślizgu. W rzeczywistości jest on ważny, ponieważ, jak wspomniano wcześniej, naturalnie liście nigdy nie występują w postaci idealnie płaskiej czy gładkiej powierzchni. Ponadto, zwilżalność jest determinowana przez pryzmat ich położenia [78,79] (Rysunek 10).



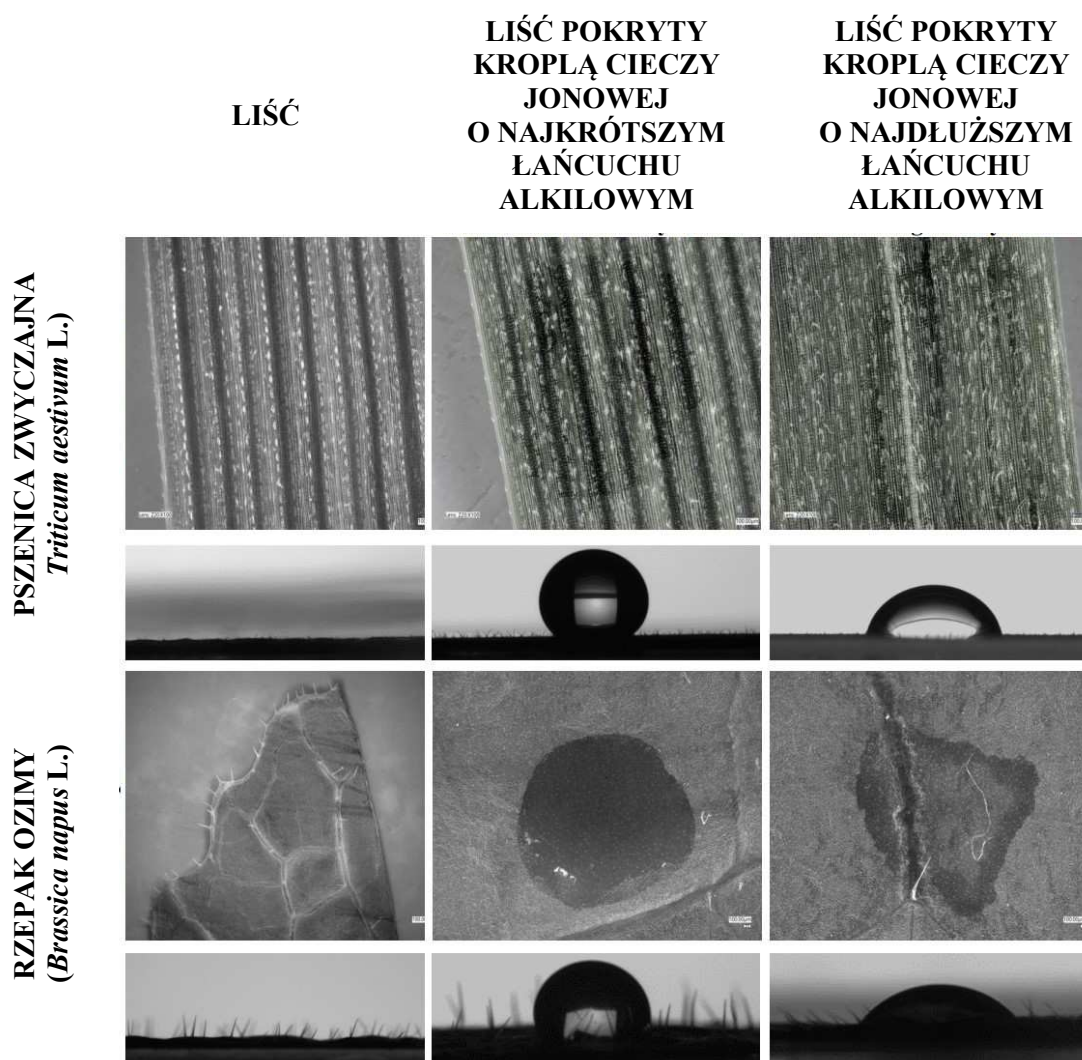
Rysunek 10. Porównanie statycznego a dynamicznego kąta zwilżania (opracowanie własne)

Zagadnienie zwilżalności powierzchni liści zostało omówione, interpretując dane zawarte w Tabeli 1, w szczególności zjawisko hydrofobowości. Warto jednak podkreślić, że istnieje kilka sytuacji powiązanych z mobilnością kropli cieczy [80]. Pierwsza związana z bezpośrednim spływaniem kropli z powierzchni liścia, jest charakterystyczna dla wody. Natomiast druga ma miejsce, kiedy pomimo maksymalnego nachylenia powierzchni liścia (90°), kropla z niej nie spływa. Dzieje się tak w wyniku tworzenia silnych oddziaływań między powierzchnią a kroplą związanych ze zjawiskiem adhezji [81]. W zależności od różnego stopnia przyczepności kropli do powierzchni układów biologicznych, powierzchnie superhydrofobowe można podzielić na zasadnicze typy: takie o niskiej i analogicznie o wysokiej przyczepności. Na przykładzie kropli wody, zasada funkcjonowania powierzchni superhydrofobowych o niskiej przyczepności (inspirowanych liściem lotosu) polega na toczeniu się kulistej kropli po powierzchni. Z kolei w przypadku powierzchni superhydrofobowych, ale o wysokiej przyczepności, kropla nie zmienia swojego położenia [82].

Dotychczasowe badania wskazują, że nie istnieją ścisłe zależności pomiędzy statycznym a dynamicznym kątem zwilżania, nawet jeśli analizuje się ten sam materiał biologiczny. Co więcej, istnieją poglądy, jakoby histereza kąta zwilżania (różnica między kątem wstępującym a zstępującym) byłaby zasadną alternatywą przy dyskusji tematyki szeroko rozumianej mobilności z powierzchni naturalnych [78,83,84].

Jak dotąd w literaturze nieprzerwanie brakuje doniesień dotyczących zwilżalności powierzchni biologicznych przez HILs, zarówno rozpatrując statyczny, jak i dynamiczny kąt zwilżania. Pierwsza publikacja na ten temat powstała w 2022 r., co wskazuje

na stosunkowo nową tematykę badawczą. W pracy Wojcieszak i in. [85] badano właściwości zwilżające HILs z kationem 4-alkilo-4-benzylomorfoliniowym, liści zarówno rośliny dwuliściennej, tj. chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.) oraz jednoliściennej pszenicy ozimej (*Triticum aestivum* L.). W swoich badaniach autorzy wykazali różnicę między zwilżalnością powierzchni biologicznych a stosowaną powierzchnią modelową (parafiną). Zweryfikowano także wpływ struktury HILs na uzyskane wartości kąta zwilżania, w której to dominującą rolę pełni amfifilowy kation (Rysunek 11). To samo zagadnienie zostało omówione w kolejnych publikacjach opierających rozważania na związkach z pojedynczym [86-88] lub z podwójnym [88-90] centrum amfifilowym.

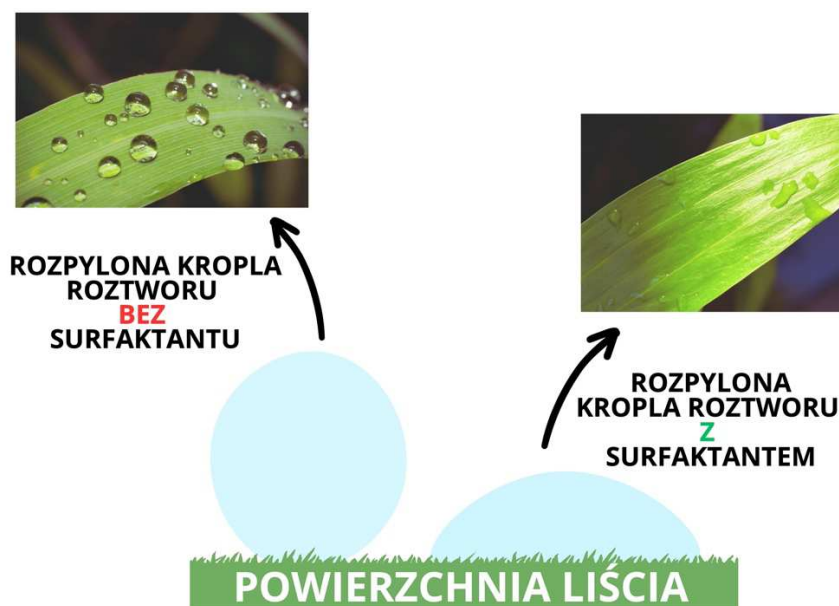


Rysunek 11. Wpływ budowy struktury na zwilżalność HILs (opracowanie własne [86])

Alternatywą do formulacji amfifilowych HILs są roztwory opryskowe zawierające polimery lub związki powierzchniowo czynne dodawane do substancji o aktywności

biologicznej. Zastosowanie polimerów wynika z chęci zahamowania odbijania się kropli od powierzchni biologicznej oraz jako środki kontrolujące znoszenie kropeł, tzw. zagęszczacze. Najczęściej w tym celu stosuje się poliakrylamidy [91,92] lub polimery winylowe [93]. Pillarareny wykazują słabą zwilżalność, co w konsekwencji prowadzi do braku wystarczającej przyczepności kropli [94]. Zhang i in. [94] dowodzą, że mechanizm leżący u podstaw tego zjawiska jest nadal poddawany analizie. Natomiast znajomość zastosowania związków powierzchniowo czynnych jako adiuwantów do komercyjnych herbicydów jest znany od początków XX w. W przytoczonej formulacji rolę adiuwantu sprowadza się do funkcji tzw. „wspomagającej”, kluczowej dla efektywnego działania roztworu opryskowego. W związku z czym adiuwanty poszerzają warunki, w których formuacja staje się użyteczna pod względem aplikacyjnym poprzez poprawę właściwości fizykochemicznych roztworów w postaci oprysków bądź zwiększają ich aktywność biologiczną [95]. Dodatkowo adiuwanty w formie aktywatorów mogą wpływać na zwiększenie aktywności herbicydu poprzez jego wchłanianie do tkanki roślinnej. Ponadto, może to doprowadzić do kontrolowania wielkości kropeł i lepkości rozpylanej formuacji oraz szybkości parowania cieczy. Modyfikacja wymienionych parametrów przyczynia się do monitorowania odporności formuacji opryskowej na czynniki atmosferyczne, takie jak wiatr czy deszcz. W roli aktywatorów wykorzystuje się surfaktanty, których zadaniem jest poprawienie właściwości odpowiedzialnych za przyczepność, zwilżanie oraz rozprowadzenie formuacji opryskowej po powierzchni liści chwastów, co prowadzi do lepszej penetracji warstw materiału biologicznego. Środki powierzchniowo czynne są zaprojektowane w celu ulepszenia właściwości emulgujących oraz absorbujących formuacji opryskowej.

Innym równie ważnym aspektem dotyczącym działania surfaktantów jest ich zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego. Większość dostępnych w handlu preparatów zawierających adiuwanty i środek chwastobójczy zawierają w swoim składzie wodę, która jako związek polarny może być odpychana przez woskową powierzchnię liścia. Zgodnie z powyższym obecność w formuacji opryskowej surfaktantu skutkuje obniżeniem napięcia powierzchniowego wody, co przyczynia się do lepszego rozprowadzenia preparatu herbicydowego (Rysunek 12).



Rysunek 12. Porównanie zwilżania powierzchni liści roztworem zawierającym surfaktant lub bez jego obecności (opracowanie własne)

Jak zostało podkreślone w literaturze [70,96,97], rozmiar kropeł aplikowanych na powierzchni liści ma istotnie znaczenie. Zbyt mały może skutkować ich znoszeniem na inne pola uprawne w wyniku działania wiatru. Natomiast za duży rozmiar kropeł jest przyczynkiem do spływania ich z powierzchni biologicznej i w konsekwencji kumulacji w glebie bądź w różnego rodzaju zbiornikach wodnych.

Na podstawie doniesień literaturowych [50,98] można stwierdzić, że niewłaściwa forma aplikacji czy nieodpowiednio zastosowane stężenie jest kluczowe, ponieważ decyduje o braku pożądanej aktywności biologicznej. W związku z tym, kontrolowanie formulacji na poziomie projektowania jest niezmiernie istotne, a szczególne zwrócenie uwagi na stopień hydrofilowości oraz hydrofobowości surfaktantów. Te cechy przyczyniają się do efektywnego działania formulacji opryskowej, w tym jej rozprzestrzeniania się, zredukowania braku przyczepności do powierzchni liści oraz zniwelowania parowania pestycydów.

Patrząc na rys ewolucyjny związków traktowanych jako adiuwanty, początkowo można doszukać się np. prostych pod względem strukturalnym soli na bazie kazeiny [99], melasy [99] czy olei roślinnych (z nasion słonecznika, sojowy i estryfikowany olej rzepakowy) [43,100–102]. Natomiast obecnie najczęściej stosuje się surfaktanty (w tym dominują niejonowe oraz anionowe związki powierzchniowo czynne). W przypadku obostrzeń wynikających z toksyczności oraz ograniczonej biodegradacji, kationowe i amfoteryczne surfaktanty są dotychczas wykorzystywane w mniejszym stopniu, przy

czym trend ten ulega zmianie poprzez zastosowanie m. in. esterquatów na bazie betainy czy cholicy. Poszukiwania nowych „wspomagaczy” pestycydów objęły również obszar cieczy jonowych (ILs). Zsyntezowanie ILs w roli adiuwantów jako dodatków do herbicydu komercyjnego jest koncepcją stosunkowo nową rozpatrywaną przez środowisko naukowe. W ramach badań autorzy tj. Kaczmarek i in. oraz Pernak i in. porównywali działanie adiuwantu w formie cieczy jonowej z konwencjonalnym adiuwantem. Wykazano efektywniejsze działanie zsyntezowanych związków wobec chwastów [57,62].

Należy zaznaczyć, że świadome stosowanie formułacji zawierającej w składzie pestycyd i adiuwant, wymaga znajomości, jak dany produkt został sklasyfikowany w oparciu o wykazywany wpływ na środowisko. Zasadniczo zgodnie z bazą danych amerykańskiej sieci *Pesticide Action Network (PAN)*, każdy aktywnie działający składnik pestycydów oraz adiuwant powinien zostać poddany badaniom toksykologicznym. Niestety, do tej pory informacje dotyczące adiuwantów nie są wystarczające, a z dostępnych danych wynika, że substancje te mogą szkodliwie oddziaływać na środowisko naturalne oraz ludzi. Dotyczy to także wód gruntowych. Adiuwanty, podobnie jak substancja aktywna, wnikając do wnętrza komórek roślin, a dalej przedostając się przez system korzeniowy, migrują do wód, prowadząc do ich zanieczyszczenia oraz niekorzystnego efektu dla organizmów w nich żyjących [95]. Dodatkowo, adiuwanty mogą wykazywać działanie antagonistyczne do substancji biologicznie aktywnej. Owe zachowanie szczególnie przypisuje się surfaktantom o długich łańcuchach alkilowych, które są aktywne wobec mikroorganizmów, natomiast nie w stosunku do pożądaných roślin. Światowe organizacje starają się poprzez wprowadzenie obostrzeń, zapobiec dalszej eskalacji niekorzystnych działań sprzyjających zanieczyszczeniu środowiska. Wspomniany problem także dotyczy HILs, co więcej nadal istnieje luka we właściwej ocenie aktywności biologicznej tej grupy związków. Wynika to z braku użycia odpowiednich standardów oraz nadmierne koncentrowanie się na testach. Często uwzględnia się tylko warunki czy materiały modelowe, które niejednokrotnie nie odpowiadają rzeczywistym okolicznościom zastosowania preparatów chwastobójczych na bazie HILs w rolnictwie. W związku z tym, zasadne jest analizowanie efektywności HILs, szczególnie skupiając się na biologicznej części prowadzonych eksperymentów [50] (Rysunek 13). Ponadto, mając na uwadze zalety amfifilowych HILs, tj. połączenie braku znoszenia formułacji opryskowej

na inne pole uprawne oraz kontrolę adhezji kropeł, może to być jeden z głównych kierunków poszukiwań nowych środków ochrony roślin.



Rysunek 13. Przedstawienie najważniejszych dat dotyczących HILs (opracowanie własne)

Dodatkowo, innowacyjne rozwiązania koncentrują się na naturalnych surowcach, które mogły być wykorzystywane w syntezowaniu związków o działaniu herbicydowym oraz na biomimetycznym podejściu do rozwiązywania nurtujących problemów środowiskowych [103].

3.3. Aktywne biologicznie ciecze jonowe w ujęciu medycznym

Badania nad zastosowaniem biologicznie czynnych ILs są prężnie rozwijającym się obszarem, który skupia wiele sektorów gospodarczych, wśród nich jest medycyna, farmacja i dziedziny pokrewne [104,105]. Z drugiej strony tego typu związki o wysokiej aktywności biologicznej nie są mile widziane jako rozpuszczalniki lub katalizatory [106]. Zgodnie z danymi literaturowymi, w przypadku większości nowych leków problem stanowi niewystarczająca rozpuszczalność i biodostępność [107], co przyczynia się do niepowodzeń podczas prób ich rejestracji [108]. Z kolei ciecze jonowe, które niewątpliwie mogłyby być traktowane jako źródło innowacyjnych form substancji leczniczych, nie stanowią aktualnie realnej alternatywy. Wynika to między innymi z nieufności bądź niewystarczającej wiedzy, jaką posiadają chemicy oraz farmaceuci dotyczącej biologicznie czynnych cieczy jonowych [109]. Inny powód związany jest z długotrwałym procesem opracowywania nowej formułacji leków, licząc od pomysłu, do wdrożenia [110–112].

W 1998 roku po raz pierwszy opisano ILs na bazie mikonazolu, czyli substancji bioaktywnej o właściwościach przeciwgrzybiczych [113]. Obecnie nowatorskim rozwiązaniem jest kombinacja cieczy jonowych z aktywnymi składnikami farmaceutycznymi [13,35,110,114–116]. W przypadku tego typu związków

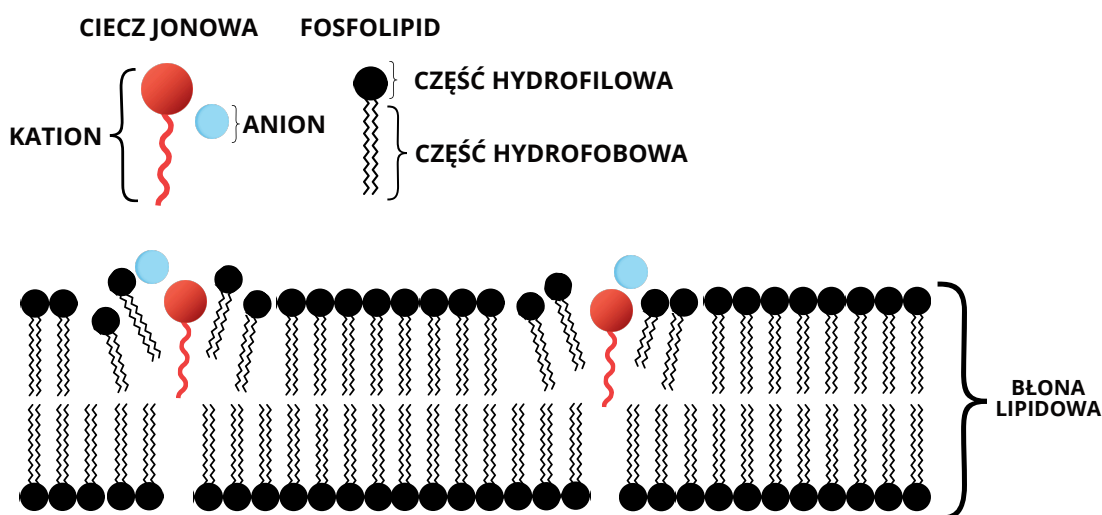
opublikowano i opatentowano struktury bazujące na połączeniu ILs z takimi substancjami, jak np. lidokainą, dokuzynianem, ibuprofenem czy prokainą [116].

Ciecze jonowe o aktywności biologicznej często porównywane są pod względem budowy do kationowych surfaktantów, zatem istotne jest zbadanie ich aktywności powierzchniowej oraz zachowania agregacyjnego [117]. Celowość takiego podejścia jest zasadna, ponieważ amfifilowe ciecze jonowe ulegają w roztworze samoagregacji, tworzą się początkowo micide sferyczne, następnie cylindryczne, pęcherzykowe, a także warstwowe lamele [118]. Tworzenie takich struktur jest możliwe w efekcie zachowania równowagi hydrofilowo-hydrofobowej. Sam mechanizm samoorganizacji aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych jest uzależniony od budowy związków i determinuje ich silne właściwości przeciwbakteryjne. Warto wspomnieć, że związki, które tworzą wymienione powyżej struktury, wykazują wyższą aktywność mikrobiologiczną niż ich monomery. Dzieje się tak ze względu na wyższe stężenie SAIL w roztworze, co w konsekwencji prowadzi do silnych i trwałych interakcji związku z błoną komórkową mikrobu, a nawet powoduje niszczenie, tzw. lizę, komórek [119,120].

Dodatkowo, aktywność biologiczna ILs może być analizowana w kontekście stopnia hydrofobowości (lipofilowości) amfifilowego kationu, który wykazuje skłonność do interakcji z błoną komórkową [121,122]. W rzeczywistości, jak podkreślają Kaur i in. [123], ciecze jonowe zawierające długie łańcuchy alkilowe wykazują tzw. ostrą cytotoksyczność zarówno wobec wszystkich komórek ssaków, jak i drobnoustrojów. Amfifilowe ILs działają według pewnego mechanizmu, który opiera się na ich wbudowaniu w dwuwarstwy lipidowe, co w konsekwencji prowadzi do zakłócania integralności strukturalnej błony komórkowej. W sposób obrazowy przedstawiono to na Rysunku 13. Kationy cieczy jonowych wbudowują się w błonę lipidową w sposób zorientowany (równoległy) do fosfolipidów [124–126]. Ingerencja cieczy jonowych w budowę błony komórkowej powoduje naturalnie zmianę jej upakowania, a także zaburza elastyczność, strukturę oraz wpływa na jej mechanikę, przez co błona traci swoją przepuszczalność [123]. Warto wspomnieć, że każda amfifilowa ILs tworzy tzw. wolną przestrzeń, która determinowana jest przez długość hydrofobowego łańcucha. Im jest on krótszy, tym ta przestrzeń jest większa, prowadząc do słabszej interakcji związku z błoną komórkową. Zatem problemem badawczym jest znalezienie optymalnej liczby atomów węgla w podstawniku, aby efektywnie przebiegała destrukcja mikrobu [18]. Inne zagadnienie dotyczy związków zawierających dwa lub więcej podstawników hydrofobowe [127]. Zhang i in. [128] badając serię gemini surfaktantów na bazie

dodecyldimetyloaminy z anionami halogenków wobec *S. aureus* i *E. coli* udowodnili, że aktywność przeciwdrobnoustrojowa związków zmniejsza się, gdy liczba atomów węgla w łączniku między dwoma centrami amfifilowymi jest większa niż 8.

Niektórzy naukowcy porównują niszczące działanie cieczy jonowych do detergentów. W przypadku cieczy jonowych należy jednak wspomnieć o biochemicznym zakłócaniu funkcjonowania występujących w komórce organelli, a nawet blokowaniu transportu przez błony komórkowe [123,129,130]. Badacze starają się poprzez szereg analiz bazujących na dynamice molekularnej czy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *Nuclear Magnetic Resonance, NMR*), zrozumieć konkretne oddziaływanie danej ILS z dwuwarstwą lipidową [123]. Można stwierdzić, że ciecze jonowe o właściwościach powierzchniowych wykazują potencjał aplikacyjny w chemii medycznej, a ich zdolność przenikania przez błonę biologiczną mikrobu jest szczególnie cenna (Rysunek 14).

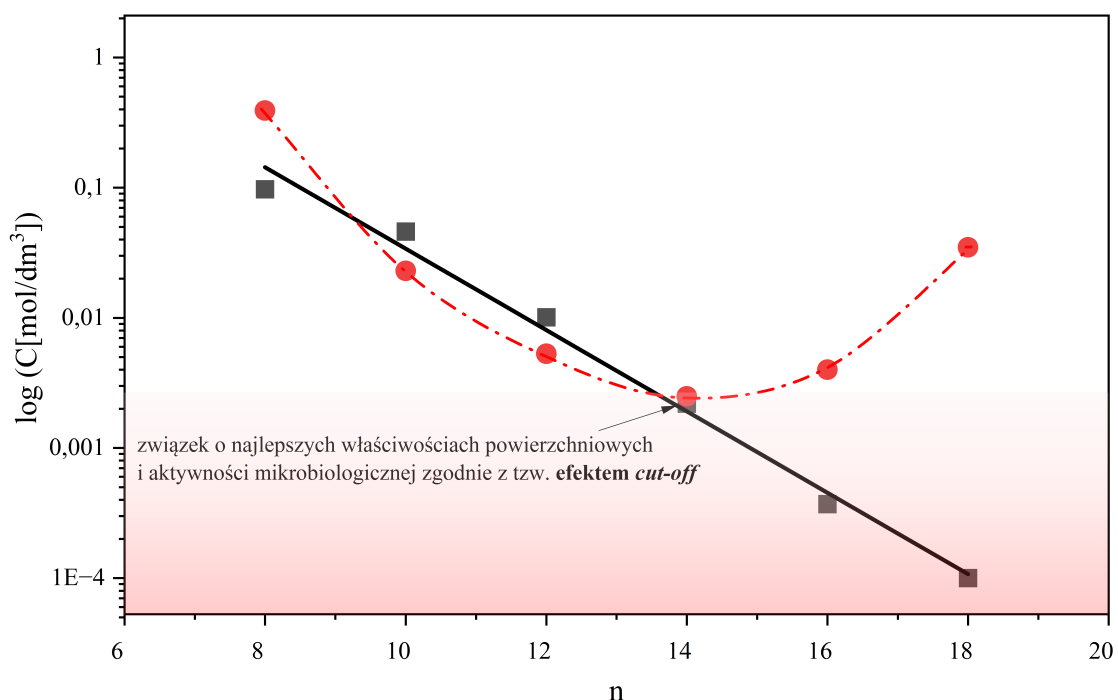


Rysunek 14. Przenikanie cieczy jonowej przez błonę komórkową (opracowanie własne na podstawie [123])

Analogicznie, jak zostało to opisane we wcześniejszym rozdziale poświęconym aktywności chwastobójczej, tak i w tym przypadku aktywność przeciwdrobnoustrojową można interpretować poprzez analizę wartości pC_{20} , CMC, γ_{CMC} oraz swobodnej energii adsorpcji (ΔG^0_{ads}), akumulacji surfaktantów na ścianie komórkowej oraz wielkości dyfuzji cząsteczek o właściwościach powierzchniowych [24,131-137].

Łuczak i in. [131] w swoich badaniach opisali zależność między minimalnym stężeniem hamującym wzrost szczepów bakterii i grzybów (ang. *Minimum Inhibitory*

Concentration, MIC) a aktywnością powierzchniową soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych. Autorzy udowodnili, że im wyższa jest wartość parametru pC_{20} , tym mniejsza się wartość MIC. Podobne wnioski sformułowano wobec bromków alkilocykloheksyloдимetyloamoniowych o zmiennej liczbie atomów węgla w podstawniku alkilowym (od 8 do 18) [138]. Omawiając wpływ wydłużania hydrofobowego łańcucha węglowodorowego należy wspomnieć o tzw. efekcie *cut-off*, który jest związany z zahamowaniem występowania zwiększonej aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Efekt *cut-off* dotyczy szeregu związków, zarówno kationowych surfaktantów, jak i również cieczy jonowych o aktywności powierzchniowej, przykładowo imidazoliowych ILs [24,122,131,139,140]. W sposób graficzny na wykresie przedstawia się jako parabolę (Rysunek 15), gdzie można wyróżnić minimum dla wszystkich analizowanych szczepów, zarówno bakterii, jak i grzybów. Pozwala to na wyselekcjonowanie najlepiej prosperującego związku, gdyż tylko jeden w danym szeregu homologicznym wyróżnia się najwyższą aktywnością mikrobiologiczną przy możliwie najniższym stężeniu.



Rysunek 15. Wyjaśnienie efektu *cut-off* na przykładzie danych literaturowych (—CMC, --- *E. coli.*, gdzie n oznacza długość łańcucha alkilowego, opracowanie własne na podstawie [141])

Ponadto, w literaturze zaobserwowano efekt *cut-off* dla długołańcuchowych chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, zawierających 16 i 18 atomów węgla [141]. Petkovic

i in. [142] opisali lipofilowe związki, których dotyczą ograniczenia adsorpcji występującej na powierzchni mikroorganizmu i tłumaczą to efektem sferycznym. Natomiast Wojcieszak i in. [133] analizowali pojedyncze oraz podwójne imidazoliowe ciecze jonowe o aktywności powierzchniowej. Wspomniani autorzy podkreślili różne zachowanie się związków względem drobnoustrojów w zależności od ilości centrów amfifilowych oraz brak efektu *cut-off*. W literaturze brak efektu *cut-off* przypisuje się występowaniu liniowej zależności między MIC i CMC. Taką liniową korelację opisano dla bromków imidazoliowych i pirydyniowych o długości łańcucha alkilowego od 8 do 12 atomów węgla w podstawniku alkilowym, a nawet dla 14. Cornellas i in. [136] sugerują, że efekt jest charakterystyczny dla związków o 16 lub 18 atomów węgla. Z kolei Joyce i in. [143], analizując szereg homologiczny pochodnych nikotyny, wykazali ścisłą zależność między związkami o 14 i więcej atomów węgla w łańcuchu alkilowym a ich wysoką aktywnością przeciwdrobnoustrojową. W związku z powyższym można stwierdzić, że dla tych soli o krótkich łańcuchach alkilowych prawdopodobnie trudno, bądź jest niemożliwe osiągnięcie efektu *cut-off*. Co więcej, liniowa zależność między MIC a CMC dla danego szeregu homologicznego sugeruje, że permeabilizacja powierzchni błony mikrobu determinowana jest przez micelle oraz pojedyncze monomery [24].

Dla amidquatów oraz esterquatów zależność między wartościami γ_{CMC} a MIC pokazuje, że związki najsilniej obniżające napięcie powierzchniowe wody, również wykazują najwyższą aktywność biostatyczną wobec poszczególnych szczepów bakterii i grzybów. Z praktycznego punktu widzenia umożliwia to wyselekcjonowanie najbardziej efektywnie działającego związku w praktyce [24].

Równocześnie warto zauważyć, że czynniki, takie jak rozpuszczalność czy lepkość związków oraz kinetyka reakcji może bezpośrednio wpływać na efekt *cut-off* [142]. W przypadku konwencjonalnych surfaktantów to proces micelizacji prawdopodobnie przyczynia się do zachodzenia efektu *cut-off*, gdyż może hamować dyfuzję do powierzchni biologicznej drobnoustroju oraz determinować proces permeabilizacji błony komórkowej [144], której budowa zależy od struktury biologicznej mikrobu [145,146].

Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe mogą też być stosowane jako związki będące stabilizatorami mikroemulsji w ośrodku wodnym lub niewodnym. Takie układy mogą być wykorzystywane jako nośniki leków do celowanego (miejscowego działania) oraz przezskórnego. Zaletą mikroemulsji na bazie SAILs jest zdolność do rozpuszczania leków w wodzie, które samoistnie w niewielkim stopniu bądź wcale się w niej nie

rozpuszczają. Dodatkowo SAILs jako tzw. współśrodki powierzchniowo czynne wykorzystywane są w procesach ekstrakcji oraz separacji białek czy enzymów [147].

3.4. Podsumowanie części literaturowej

Aktywne biologicznie ciecze jonowe to grupa związków, która budzi duże zainteresowanie badaczy z uwagi na ich unikalne właściwości oraz istotny potencjał aplikacyjny. Kluczem jest ich projektowalność, umożliwiającą dobranie takich jonów, które spełniałyby oczekiwania zarówno naukowców, jak i w przyszłości stanowiłyby podstawę opracowania produktów komercyjnych. Mimo szeregu badań, nadal brakuje dogłębnego poznania mechanizmów molekularnych, co znacznie ułatwiłoby te działania. Jednym z zasadnych rozwiązań wydaje się być wykorzystanie aktywności powierzchniowej, która stanowi swoisty most łączący aktywność biologiczną z zastosowaniem ILs w różnych obszarach. Przykładowo, wykorzystanie cieczy jonowych w rolnictwie to efektywne działanie środków ochrony roślin poprzez obniżanie napięcia powierzchniowego roztworu opryskowego. Zwilżalność układów biologicznych to niezmiernie ważne zagadnienie ze względu na działanie herbicydów w sposób układowy, tj. wchłanianie przez liście i hamowanie procesów fizjologicznych rośliny. Eliminacja rozwoju mikroorganizmów poprzez zwilżanie błon komórkowych mikrobu wydaje się pożądane w przemyśle farmaceutycznym i dziedzinach pokrewnych.

4. CEL PRACY

Celem pracy doktorskiej jest charakterystyka wybranych cieczy jonowych, zawierających amfifilowe kationy (morfoliniowy, piperydyniowy, imidazoliowy oraz amoniowy), w tym określenie ich aktywności powierzchniowej i właściwości zwilżających. Założono, że przeprowadzone badania będą mieć istotny wpływ na ocenę właściwości biologicznych nowo zaprojektowanych i otrzymanych związków, co przyczyni się do ich potencjalnych zastosowań praktycznych.

Dla przejrzystości założonego celu sformułowano następujące hipotezy badawcze:

HIPOTEZA I

Ciecze jonowe z anionem pochodzenia herbicydowego mogą skutecznie i selektywnie zwalczać niepożądaną roślinność na polach uprawnych, a określenie zwilżalności powierzchni biologicznych umożliwi realne odzwierciedlenie naturalnych warunków środowiskowych.

HIPOTEZA II

Zestawienie właściwości powierzchniowych z aktywnością biologiczną związków pozwala na znalezienie ich potencjalnego zastosowania jako środków chwastobójczych oraz zamienników popularnych surfaktantów w produktach myjąco-dezynfekujących.

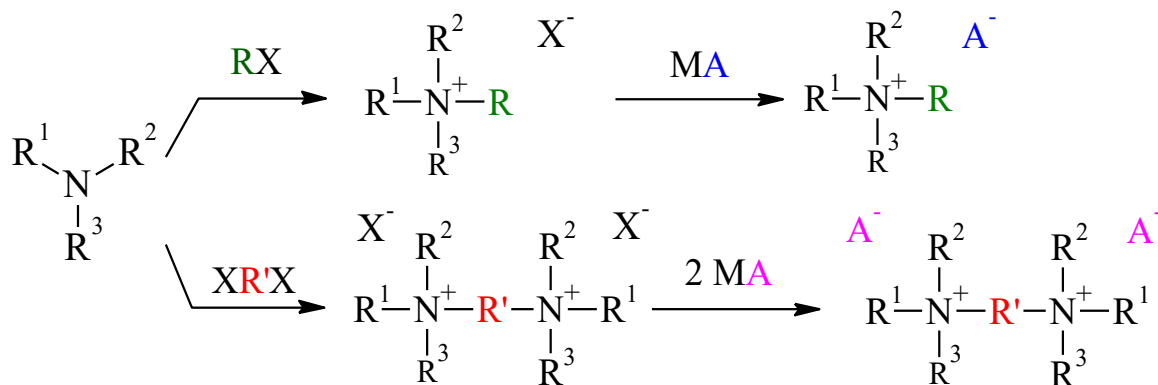
Jako wymierne korzyści płynące ze zdefiniowanego celu pracy doktorskiej, przyjmuje się określenie właściwości nowych amfifilowych związków, które są biologicznie oraz powierzchniowo aktywniejsze niż te powszechnie znane z aktualnego stanu techniki. Założono, że zaprezentowany dobór związków jest zasadny, a uzyskane wyniki badań staną się przyczyną do komercjalizacji związków.

5. OPIS NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PUBLIKACJACH

W cykl monotematycznych prac naukowych stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej wchodzi sześć **publikacji (P1-P6)**, w których analizowano zachowania się amfifilowych związków w roztworze wodnym, należących do III generacji ILs. Nadrzędne zainteresowanie poświęcono badaniom właściwości powierzchniowych, ponieważ są one pomocne w świadomej ocenie aktywności biologicznej cieczy jonowych. Etapem wieńczącym każdy cykl przeprowadzonych badań było zasugerowanie potencjalnych rozwiązań zastosowania związków. Przedstawione monotematyczne publikacje stanowią cenne źródło informacji dotyczących cieczy jonowych zawierających funkcyjne jony (zarówno kation, jak i anion).

Kompleksowa analiza aktywności powierzchniowej herbicydowych cieczy jonowych rozszerza perspektywiczność tematyki HILs (**publikacje P1, P3, P4 i P6**). Natomiast w **publikacjach P2** oraz **P5** skupiono się nad amfifilowością cieczy jonowych w celu głębszego zrozumienia procesu hamowania rozwoju odpowiednich szczepów bakterii oraz grzybów.

Wszystkie analizowane związki zostały otrzymane w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Synteza polegała na czwartorzędowaniu klasycznej aminy trzeciorzędowej (**publikacja P6**) lub takiej, która zawierała grupę funkcyjną (**publikacja P5**). Poddawano też czwartorzędowaniu związki heterocykliczne o charakterze aminy trzeciorzędowej (**publikacje P1-P4**) różnymi czynnikami czwartorzędującymi. W miarę potrzeby anion halogenkowy wymieniany był na inny anion o charakterze organicznym (**publikacje P1, P3-P6**) w reakcji metatezy z solą organiczną metalu jednowartościowego. W syntezie pojedynczych cieczy jonowych czynnikiem czwartorzędującym były bromki alkilowe (**publikacje P3, P4, P5**) lub chlorek benzylu (**publikacja P1**), eter chlorometyloalkilowy (**publikacje P2, P4**) lub sulfid chlorometyloalkilowy (**publikacja P4**). Natomiast przy syntezie podwójnych cieczy jonowych czynnikiem czwartorzędującym były α,ω -dibromki alkilowe (**publikacja P6**) lub α,ω -di(chlorometoksy)alkany (**publikacja P2**). Ogólny schemat syntezy przedstawiono na Rysunku 16.



$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}$ – amina trzeciorzędowa lub heterocykliczny związek o charakterze aminy trzeciorzędowej;
 RX , $\text{XR}'\text{X}$ – czynniki czwartorzędujące;
 MA , MA – sole organiczne metalu jednowartościowego;
 A^- , A^- – aniony organiczne.

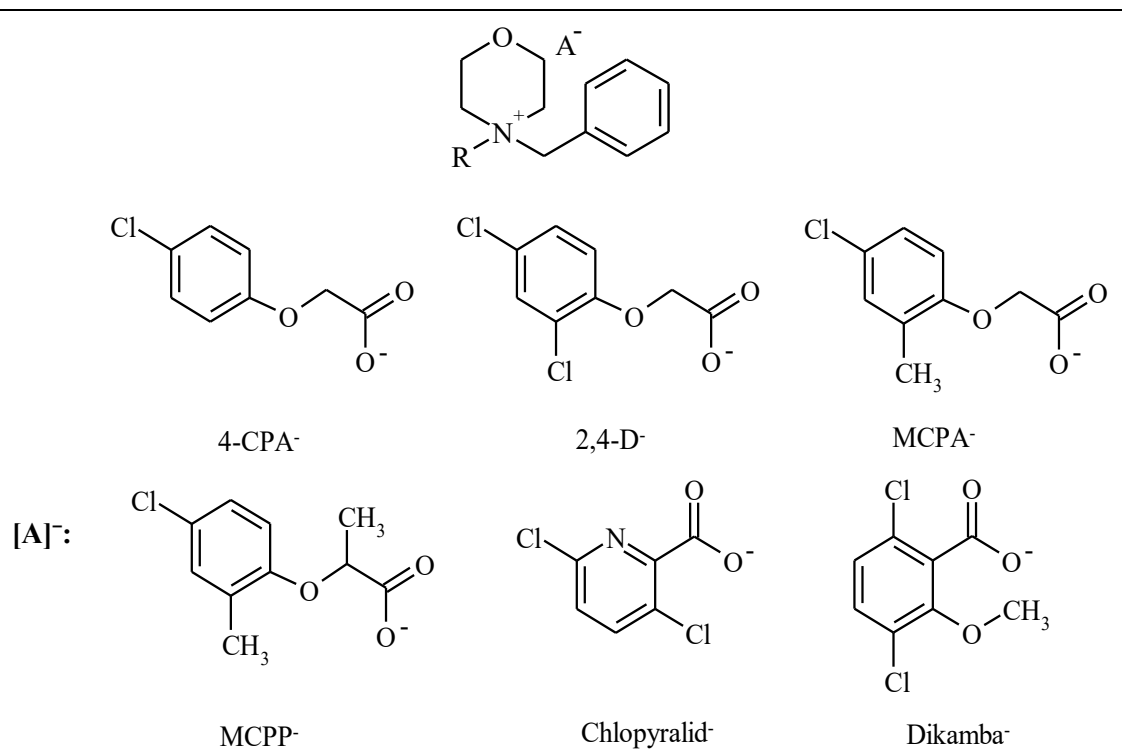
Rysunek 16. Schemat syntezy pojedynczych i podwójnych cieczy jonowych

Struktury otrzymanych związków zostały potwierdzone za pomocą widm ^1H oraz ^{13}C NMR, natomiast ich czystość określono głównie za pomocą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą EN ISO 2871-1,2:2010.

W ramach pracy doktorskiej zbadano 60 cieczy jonowych, struktury przedstawiono w Tabeli 2.

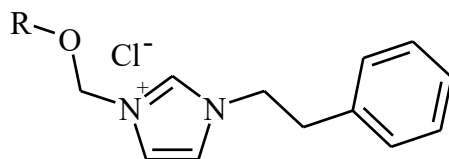
Tabela 2. Zestawienie struktur związków opisanych w publikacjach P1-P6

a) związki z kationem morfoliniowym (publikacja P1)

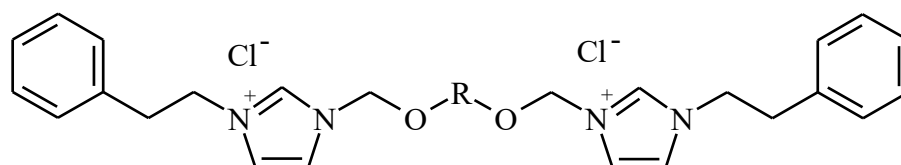


Nr związku	[A] ⁻ :	R
1	4-CPA	C ₈ H ₁₇
2	2,4-D	
3	MCPA	
4	MCPP	
5	Chlopyralid	
6	Dikamba	
7	4-CPA	C ₁₀ H ₂₁
8	2,4-D	
9	MCPA	
10	MCPP	
11	Chlopyralid	
12	Dikamba	C ₁₂ H ₂₅
13	4-CPA	
14	2,4-D	
15	MCPA	
16	MCPP	
17	Chlopyralid	
18	Dikamba	

b) związki z kationem imidazoliowym (**publikacja P2**)

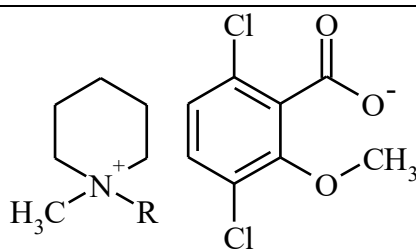


Nr związku	R
19	C ₇ H ₁₅
20	C ₈ H ₁₇
21	C ₉ H ₁₉
22	C ₁₀ H ₂₁
23	C ₁₂ H ₂₅



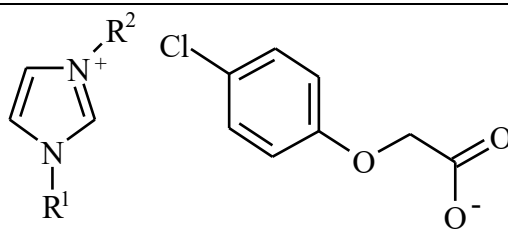
24	C ₇ H ₁₄
25	C ₈ H ₁₆
26	C ₉ H ₁₈
27	C ₁₀ H ₂₀
28	C ₁₂ H ₂₄

c) związki z kationem piperydyniowym (**publikacja P3**)



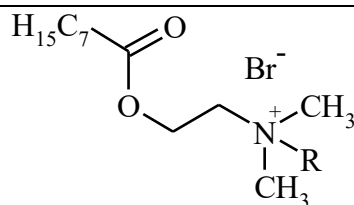
Nr związku	R
29	C ₈ H ₁₇
30	C ₉ H ₁₉
31	C ₁₀ H ₂₁
32	C ₁₂ H ₂₅
33	C ₁₄ H ₂₉
34	C ₁₆ H ₃₃
35	C ₁₈ H ₃₇

d) związki z kationem imidazoliowym (**publikacja P4**)

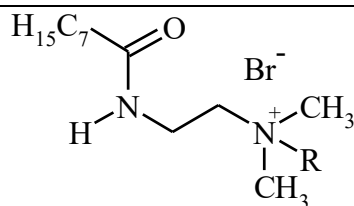


Nr związku	R ¹	R ²
36	C ₁₀ H ₂₁	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂
37	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂
38	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂
39	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁
40	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂	C ₆ H ₁₃ SCH ₂

e) związki z kationem amoniowym na bazie kwasu kaprylowego (**publikacja P5**)

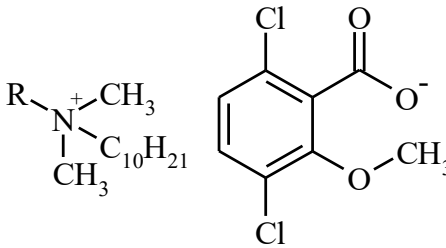
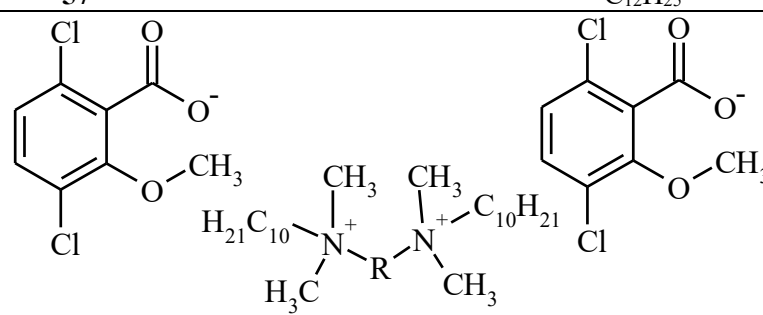


Nr związku	R
41	C ₈ H ₁₇
42	C ₉ H ₁₉
43	C ₁₀ H ₂₁
44	C ₁₁ H ₂₃
45	C ₁₂ H ₂₅
46	C ₁₄ H ₂₉
47	C ₁₆ H ₃₃



48	C ₈ H ₁₇
49	C ₉ H ₁₉
50	C ₁₀ H ₂₁
51	C ₁₁ H ₂₃
52	C ₁₂ H ₂₅
53	C ₁₄ H ₂₉
54	C ₁₆ H ₃₃

f) związki z kationem amoniowym (**publikacja P6**)

	
Nr związku	R
55	C ₈ H ₁₇
56	C ₁₀ H ₂₁
57	C ₁₂ H ₂₅
	
58	C ₈ H ₁₆
59	C ₁₀ H ₂₀
60	C ₁₂ H ₂₄

5.1. Charakterystyka cieczy jonowych o aktywności herbicydowej

Publikacje P1, P3, P4 i P6 dotyczą związków, których aktywność biologiczna jest związana z anionem pochodzenia herbicydowego. Natomiast budowę hydrofilowo-hydrofobową zapewnia kation. Szereg wykonanych analiz pozwalających na scharakteryzowanie związków szczegółowo omówiono we wspomnianych publikacjach. Należy zauważyć, że zostały one poddane badaniom termicznym, co miało wpływ na ich kwalifikację, używając terminologii "cieczy jonowych o aktywności powierzchniowej" oraz "czwartorzędowych soli o aktywności powierzchniowej". Ponadto ze względu na ich amfifilowość, w każdym przypadku wykreślono izotermy napięcia powierzchniowych związków.

5.1.1. Związki z kationem morfoliniowym

Przedmiotem badań w **publikacji P1** były herbicydowe cieczy jonowe na bazie morfoliny (związki **1-18**). Pomysł na zsyntezowanie oraz analizę związków podyktowany był koniecznością znalezienia nowych, skutecznie działających zamienników komercyjnie stosowanych herbicydów.

Przeprowadzając skrupulatny przegląd literaturowy dotyczących herbicydowych cieczy jonowych, dostrzeżono brak informacji na temat zwilżalności powierzchni biologicznych. Co więcej, według dotychczasowego stanu wiedzy, związki o budowie amfifilowej stosowane są jako dodatki do herbicydów i wyłącznie dla takich układów badawczych analizowano zwilżalność liści [148]. Ponadto, do tej pory właściwości zwilżające HILs badane były tylko na parafinie, którą traktowano jako idealną hydrofobową powierzchnię imitującą układ biologiczny [61]. Poza tym, po raz pierwszy zwrócono uwagę na sposób agregowania się cieczy jonowych z anionem chwastobójczym.

Mając na uwadze powyższe aspekty oraz rolę HILs w agrochemii, zasadne wydało się podjęcie próby udzielenia odpowiedzi na następujące pytania:

1. W jaki sposób amfifilowa budowa HILs wpływa na zwilżalność powierzchni biologicznych?
2. Czy w rzeczywistości parafina jako powierzchnia hydrofobowa może być traktowana jako wyznacznik stopnia zwilżania powierzchni liści?
3. W jakim stopniu zwilżalność parafiny będzie pokrywała się z wynikami uzyskanymi dla powierzchni liści?
4. Jak amfifilowe HILs będą agregowały się na powierzchni?

Otrzymane związki poddano analizie termicznej i ustalono, że wszystkie mają temp. topnienia poniżej 100°C, co w zgodzie z definicją pozwala na zakwalifikowanie ich do cieczy jonowych. Ponadto, przez wzgląd na herbicydowy anion, ILs w zaprezentowanych rozważaniach postanowiono nazywać HILs.

W **publikacji P1** zawarto izotermę napięcia powierzchniowych w temp. 25°C, na ich podstawie wyznaczono szereg parametrów, których wartości zestawiono w Tabeli 3. Przedstawione w Tabeli 3 dane pozwalają na szczegółowe omówienie aktywności powierzchniowej morfoliniowych HILs. Dla wodnych roztworów analizowanych HILs, napięcie powierzchniowe zmniejszyło się z 72,8 mN/m do minimum między 31,8 a 37,1 mN/m, przy którym zaobserwowano plateau. Ogólnie rzecz biorąc, wartości γ_{CMC} są na tym samym poziomie dla wszystkich związków, co więcej bazując na danych literaturowych [61,149–151] mieszczą się one w zakresie między 25-40 mN/m charakterystycznym dla amfifilowych ILs.

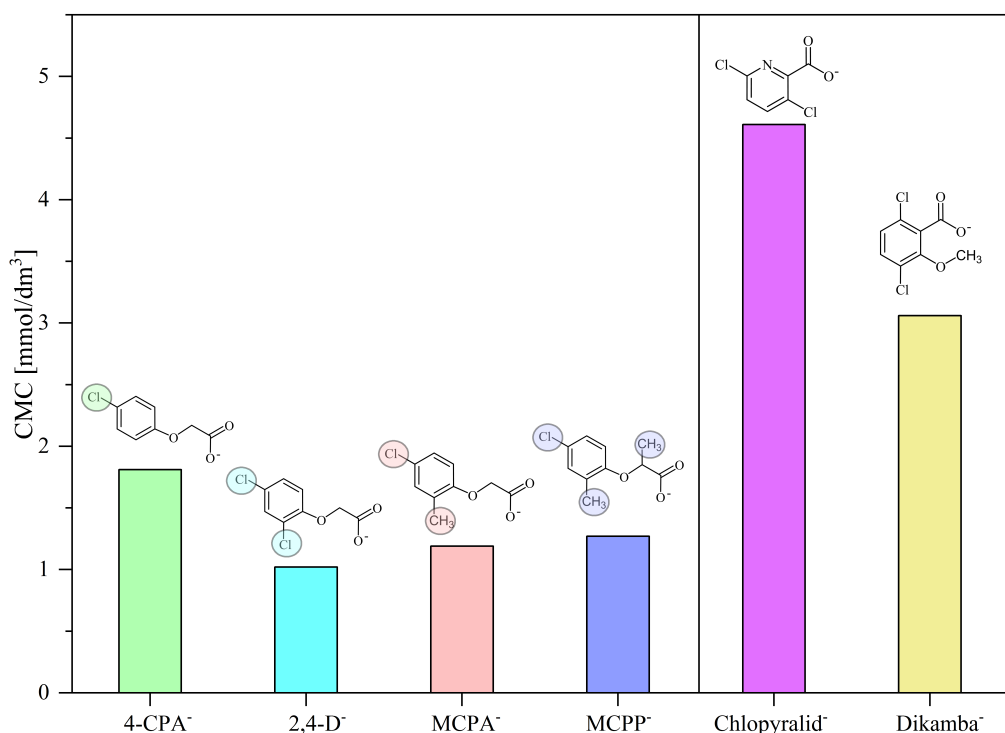
Tabela 3. Parametry aktywności powierzchniowej HILs

Nr związku	CMC [mmol/dm ³]	γ_{CMC} [mN/m]	pC ₂₀	ΔG_{ads}^0 [J m ⁻¹]
1	23,71	34,9	2,45	-17,9
2	18,29	34,2	2,83	-20,6
3	14,17	34,2	2,86	-20,6
4	13,80	34,9	2,86	-20,9
5	75,02	31,8	2,05	-14,7
6	26,18	34,5	2,50	-17,7
7	4,15	32,8	3,24	-20,7
8	2,40	32,0	3,55	-21,8
9	4,23	33,3	3,39	-22,7
10	5,33	33,1	3,49	-24,2
11	17,12	35,3	2,61	-17,4
12	9,69	35,1	2,94	-20,5
13	1,81	35,0	3,58	-22,9
14	1,02	33,8	3,85	-24,2
15	1,19	33,4	3,85	-24,6
16	1,27	33,8	3,86	-25,5
17	4,61	37,1	3,16	-21,5
18	3,06	35,1	3,44	-22,8

Zgodnie z literaturą [25], aktywność powierzchniowa związków jest determinowana przez dwa czynniki: liczbę atomów węgla w łańcuchu alkilowym oraz charakter polarny grupy hydrofilowej. Powyższe czynniki często opisywane są poprzez wartość CMC. Dla badanych HILs wartości CMC osiągnęły od 1,02 mmol/dm³ dla związku **14** do 75,02 mmol/dm³ dla związku **5**. Ogólnie rzecz biorąc, dla wszystkich analizowanych związków wartości CMC rosły wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego. Najwyższe wartości uzyskano dla kationu z podstawnikiem decylovym, a najniższe zaobserwowano w przypadku kationu z podstawnikiem dodecylovym. Pokazało to, że ilość węgla w hydrofobowym łańcuchu kationu ma znaczący wpływ na ustalanie równowagi hydrofilowo-hydrofobowej. Ponadto, dla cieczy jonowych z podstawnikiem dodecylovym, uzyskane wartości CMC były podobne jak dla kationowego surfaktantu - chlorku didecylodimetyloamoniowego, DDAC (ok. 2 mmol/dm³ [24,152]) Natomiast w przypadku pozostałych HILs z podstawnikiem oktylovym i decylovym zdolność do micelizacji była znacznie niższa. Co więcej, szczegółowy przegląd literatury [29,153–155] sugeruje, że morfolinowe HILs są bardziej aktywne powierzchniowo niż związki z kationem alkilimidazoliowym lub alkilopirydyniowym. Taki stan jest wyjaśniany obecnością w kationie morfoliniowym elektroujemnego atomu tlenu, który bierze udział w tworzeniu wiązań wodorowych w środowisku wodnym [149,153].

W celu wykonania analizy wpływu anionów na aktywność powierzchniową, postanowiono podzielić badane HILs na dwie grupy. Jedną z nich to ciecze jonowe oparte na fenoksykwasach, takich jak 2,4-D, 4-CPA, MCPA i MCPP. Druga grupa obejmuje pochodne kwasu benzoowego (dikamba) i kwasu pikolinowego (chlopyralid).

W badaniach wykorzystano szereg związków **13-18**, przez wzgląd na ich najwyższą aktywność powierzchniową (Rysunek 17).



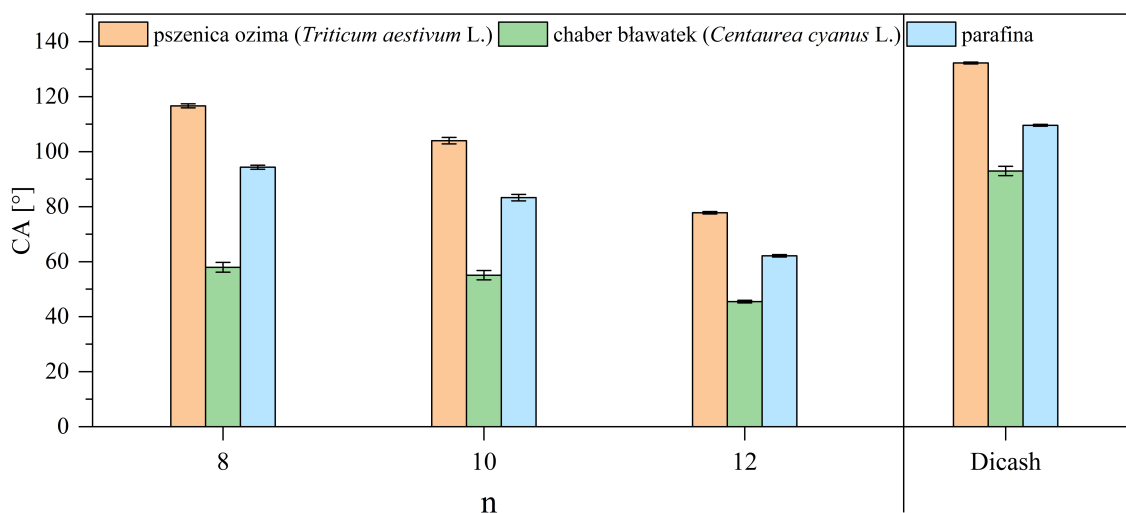
Rysunek 17. Zestawienie obrazujące wpływ struktury anionu chwastobójczego na wartość CMC związków **13-18**

Na podstawie danych przedstawionych na Rysunku 17 można zaobserwować bardzo ciekawe tendencje, szczególnie odnośnie wyników CMC uzyskanych dla związków bazujących na fenoksy kwasach. Najwyższą wartość CMC uzyskano dla związku z anionem 4-CPA. Co ciekawe, przyłączenie drugiego chloru do pierścienia aromatycznego skutkuje z kolei najwyższą zdolnością związku do micelizacji. Natomiast w przypadku HILs z anionami MCPA i MCPP, wartości CMC są na tym samym poziomie niezależnie od obecnych w strukturze podstawników. Zdecydowanie wyższe wartości CMC uzyskano dla związków z anionami chlopyralidu i dikamby.

Wydajność adsorpcji oceniana jest powszechnie za pomocą parametru pC_{20} , którego wartości w przypadku analizowanych związków zawierają się w zakresie 2,05 do 3,86; najniższą wartość uzyskano dla HILs z anionem chlopyralidu, a najwyższą anionem MCPP. Ponadto zaobserwowano, że wartości pC_{20} wzrastały liniowo wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego. Jest to charakterystyczne zjawisko, które można przypisać związkom o budowie amfifilowej [54]. Dodatkowo ujemne wartości ΔG_{ads}^0 dla

wszystkich HILs wskazują, że proces przebiega spontanicznie i uzależniony od hydrofobowości związku [19].

HILs z anionem dikamby analizowano pod kątem stopnia zwilżania dwóch gatunków występujących na polach: chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.) i pszenicy ozimej (*Triticum aestivum* L.), co obrazuje Rysunek 18. Taki dobór roślin był podyktowany chęcią sprawdzenia, czy zsyntezowane związki działają w sposób selektywny, tak samo, jak oczekuje się od związków działających chwastobójczo. Natomiast Dicash (sól dimetyloamoniowa dikamby, 480 g/dm³), który jest produktem dostępnym na rynku, został użyty jako komercyjny odnośnik, ponieważ zawiera w swoim składzie substancję czynną analogiczną pod względem struktury do testowanych związków.



Rysunek 18. Zestawienie zwilżalności układów biologicznych oraz parafiny dla związków (6, 12 oraz 18); (n, oznacza liczbę atomów węgla w łańcuchu alkilowym)

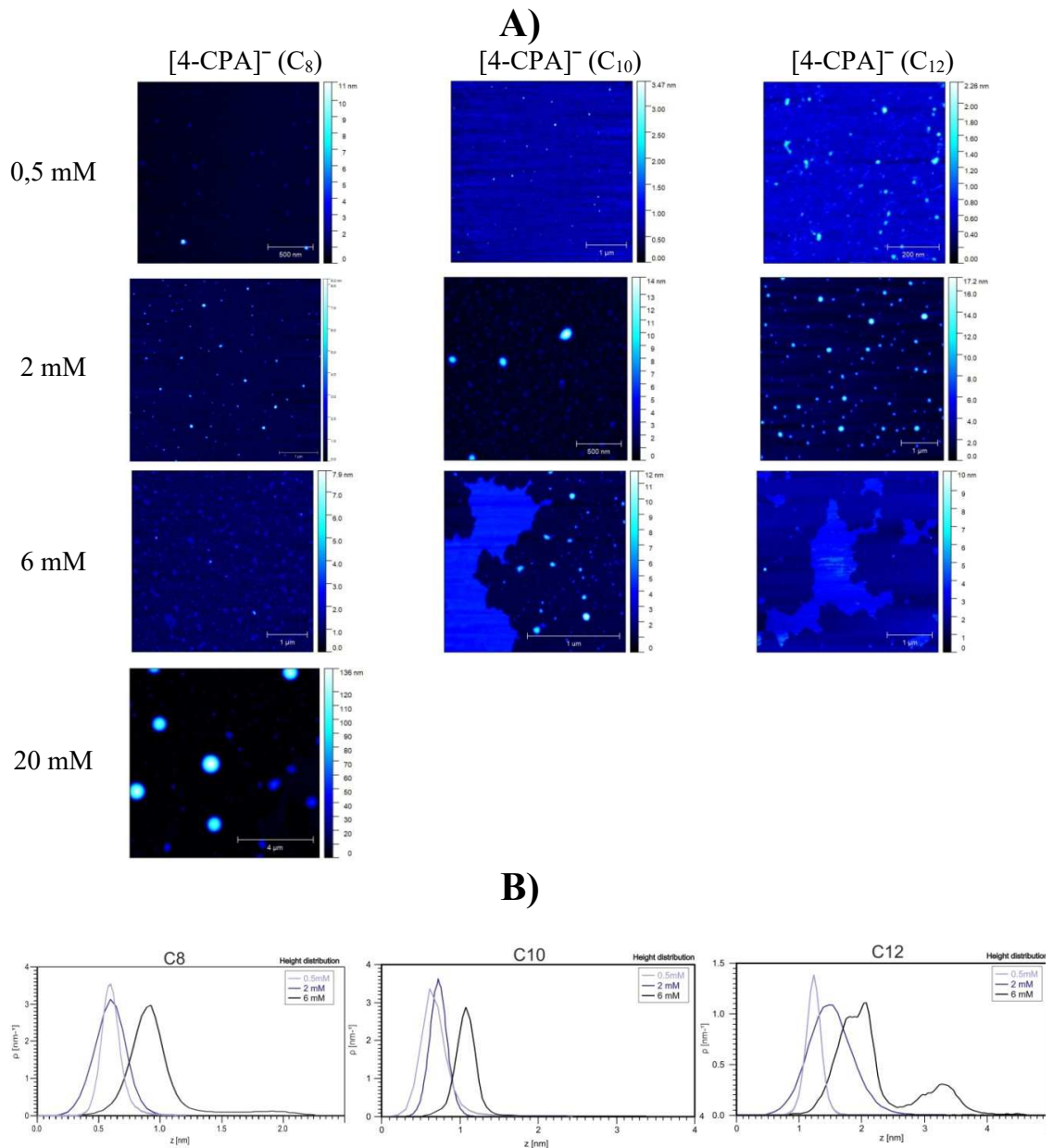
Ponadto, podczas badań potwierdzono, że testowane HILs działają selektywnie. Wartości kąta zwilżania mieściły się w zakresie od 77,8 do 132,2° dla powierzchni liści pszenicy ozimej i 45,5 do 93,0° dla powierzchni liści chabra bławatka. Wyniki wyraźnie pokazują, że zwilżalność powierzchni liści chwastów jest znacznie wyższa niż pszenicy ozimej.

Podjętą interpretacją otrzymanych wyników z punktu widzenia analizowanych powierzchni można dostrzec, że zwilżalność liści pszenicy ozimej wzrosła o około 20% w porównaniu do parafiny, podczas gdy dla liści chabra spadła o około 30% w stosunku do powierzchni modelowej. Dane te pokazują, że chociaż parafina stanowi hydrofobową powierzchnię i jest powszechnie stosowana w laboratorium jako materiał referencyjny, nie ma ona zdolności do „naśladowania” liści. W ten sposób potwierdzono, że na

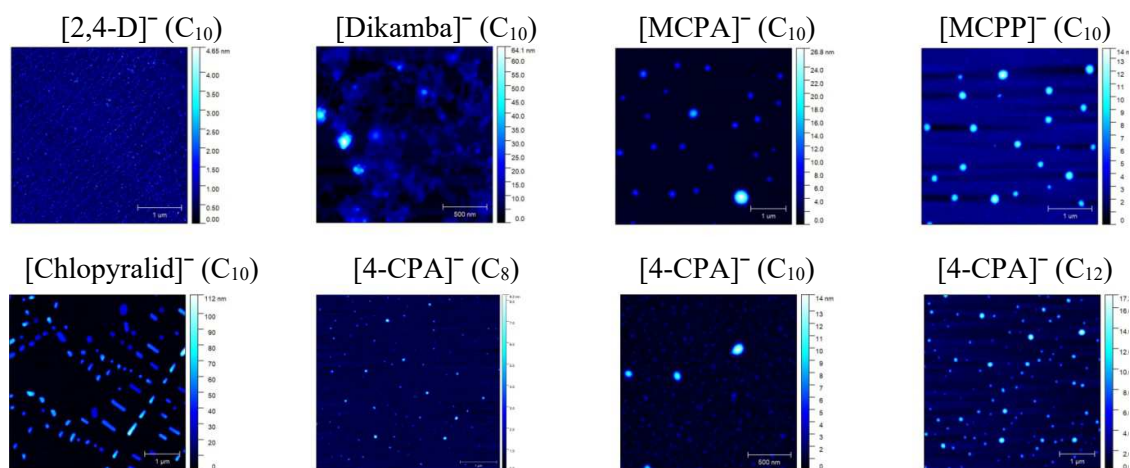
zwilżalność wpływa nie tylko hydrofobowa natura cząsteczek tworzących powierzchnię, ale także jej mikrostruktura (na przykład chropowatość).

W celu pogłębienia analizy adsorpcyjnego zachowania się związków, postanowiono skoncentrować się na topografii powierzchni pokrywanej przez HILs. Niezmiernie istotne jest zbadanie zdolności związków do równomiernego zwilżania i pokrywania powierzchni liści. Topografię próbek HILs osadzonych, w oparciu o mikroskopię sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy, AFM*), przedstawiono Rysunkach 19-22. Praktycznie wszystkie badane próbki tworzą charakterystyczne symetryczne osady o kształcie okrągłym lub wydłużone, kolistokształtne formy prętowe. Te obiekty zazwyczaj tworzą się w podobnych rozmiarach w obrębie niektórych związków; jednak istnieją znaczące różnice między badanymi związkami, ich stężeniami oraz ich wartościami CMC.

Istnieje wyraźny związek pomiędzy topologią tworzonych mikrostruktur a budową chemiczną badanego związku, w szczególności wielkością cząsteczki hydrofobowej i wartością CMC. W przypadku cieczy jonowych z serii 4-CPA, w zależności od długości łańcucha alkilowego i wartości CMC, dla 4-CPA C₁₀ i C₁₂ (odpowiednio CMC = 4,8 mM i CMC = 1,81 mM) cząsteczki surfaktantu osadzone na powierzchni miki tworzyły tzw. „wyspy” o jednakowej wysokości. Na podstawie pomiarów rozkładu wysokości tych mikrostruktur (Rysunek 19B), a także analizy średnich wysokości lub median (Rysunek 19C) dla poszczególnych HIL różniących się długością łańcucha, zaobserwowano wzrost wysokości utworzonych mikrostruktur. Wzrost wysokości zestawiono ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Z kolei lepszy rozkład pokrycia powierzchni dobrze korelował się ze wzrostem stężenia poszczególnych cieczy jonowych. Co więcej, najlepsze pokrycie powierzchni można było zaobserwować dla cieczy jonowej o najdłuższym łańcuchu alkilowym C₁₂ przy wartościach powyżej jej CMC. W tym przypadku można zaobserwować jednorodne pokrycie powierzchni przez wysuszoną ciecz jonową w postaci „wysp” (płaska rozlana powierzchnia) o średniej wysokości 2 nm.



Rysunek 19. Badania AFM dla związku z anionem $[4\text{-CPA}]^-$ osadzonego na powierzchni miki. Pokrycie powierzchni przez HILs z anionem $[4\text{-CPA}]^-$ o różnej długości łańcucha alkilowego A) Topografia wybranych obszarów - wpływ stężenia i długości łańcucha alkilowego (C₈, C₁₀ i C₁₂). B) Rozkład wysokości wybranych próbek w zależności od stężenia związku

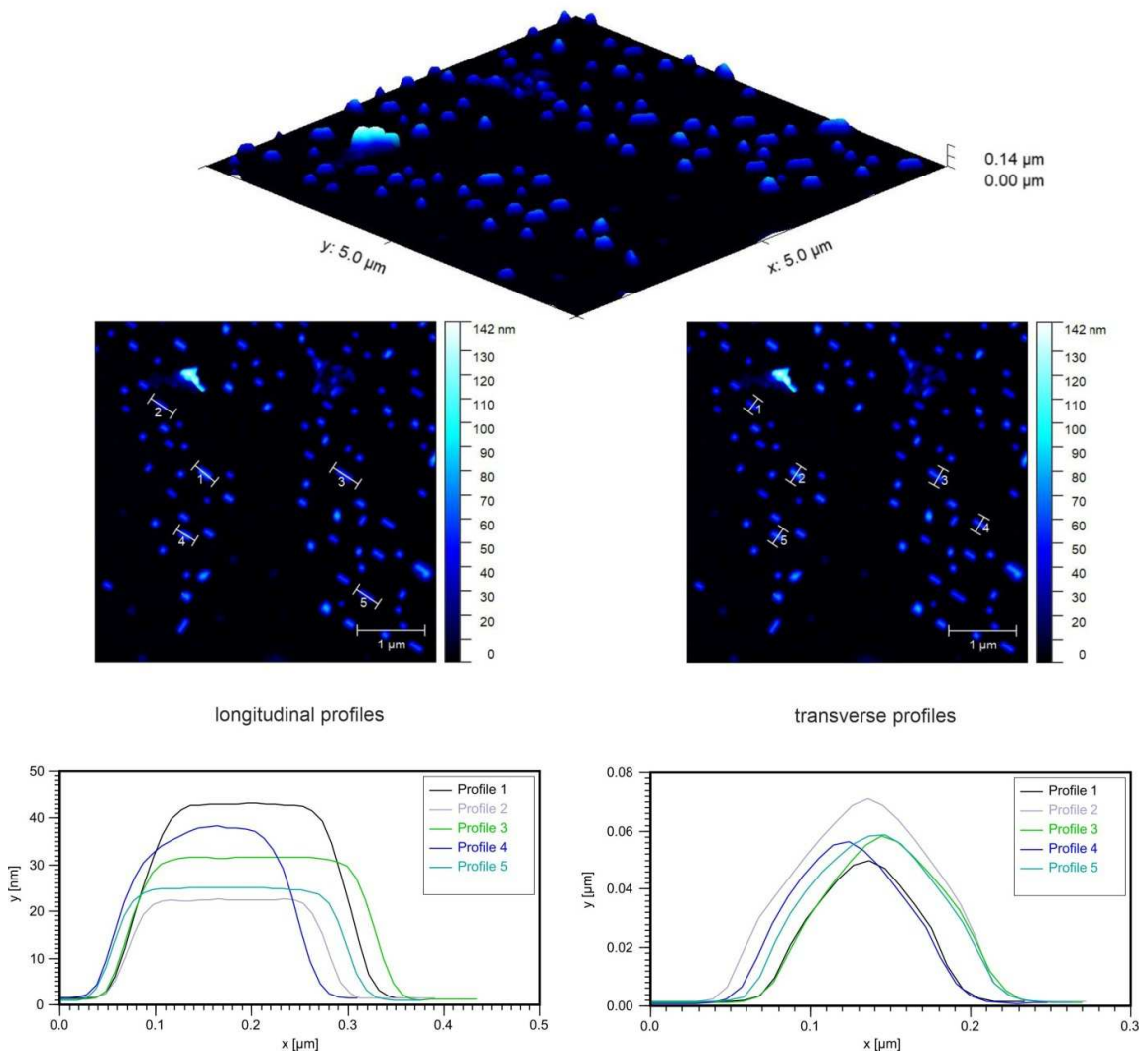


Rysunek 20. Morfologia mikrostruktur utworzonych przez próbki HILs dla stężenia 2 mM

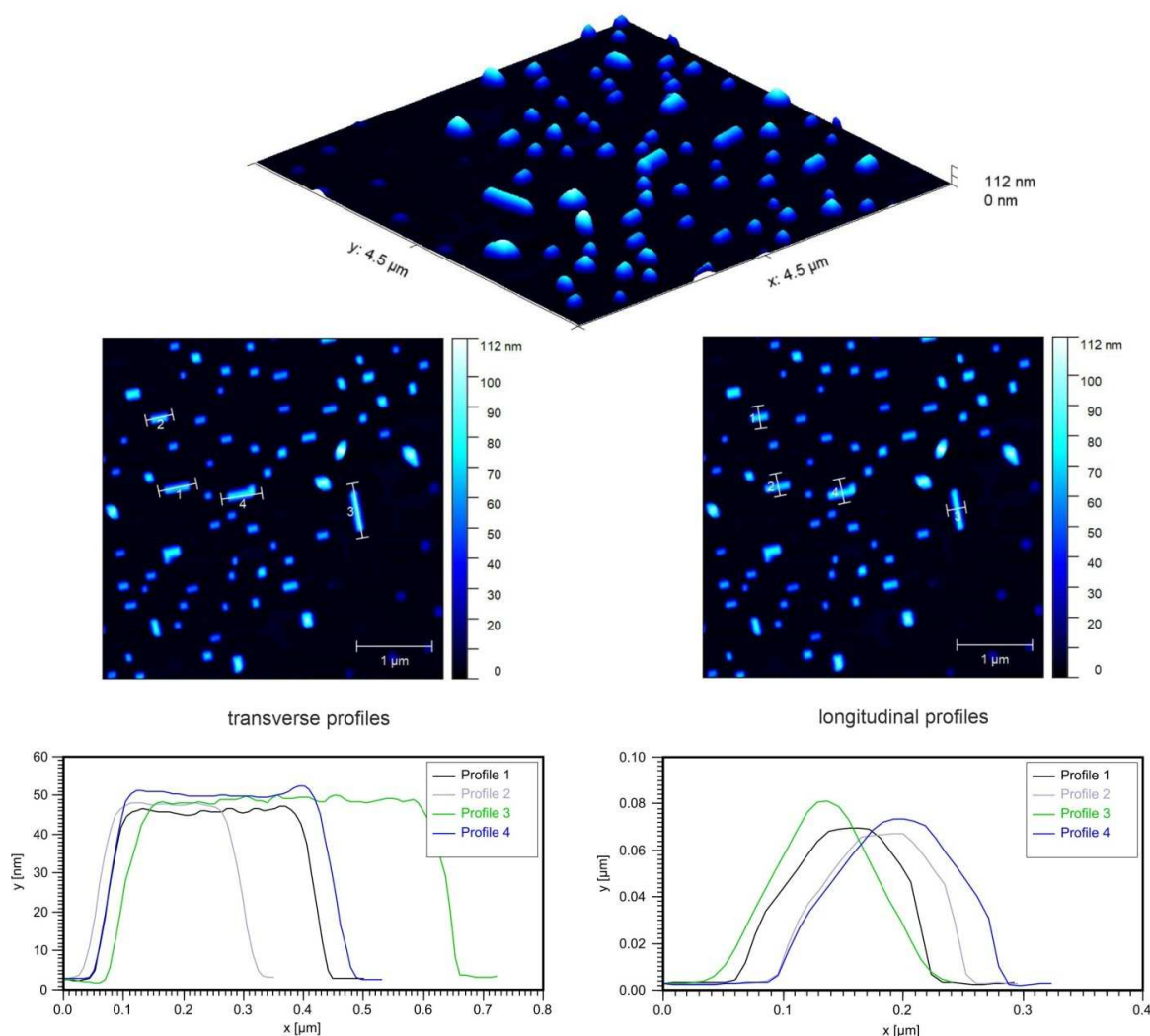
Analiza morfologii powierzchni pokrytej HILs może mieć kluczowe znaczenie w doborze geometrii molekularnej, a także optymalnego stężenia cieczy jonowej do produkcji środków ochrony roślin. Analiza pokrycia powierzchni przez badane HILs pozwoli na wybór najlepszego związku, który najefektywniej pokryje powierzchnię liścia. Obrazy morfologii mikrostruktur wysuszonych substancji wskazują na najskuteczniejsze pokrycie powierzchni dla związków z anionami [2,4-D]⁻, [MCPA]⁻, [MCPP]⁻ i [Dikamba]⁻. Tworzenie jednolitych warstw HILs na powierzchni jest związane głównie z ich właściwościami międzyfazowymi. HILs z anionami [MCPA]⁻ i [MCPP]⁻ mają bardzo podobny układ. Natomiast rozkład tych związków na powierzchni miki jest podobny. Dominują w nim jednolite większe struktury powstające podczas suszenia, a także równomiernie rozłożone mniejsze struktury kuliste przypominające podłoże pokryte HIL z anionem [2,4-D]⁻ o tym samym stężeniu. Można zatem spekulować na temat ich efektywnego rozmieszczenia na powierzchni miki.

Najbardziej znaczące różnice w morfologii widocznych na powierzchni obiektów obserwowano między HILs z anionami, takimi jak: [2,4-D]⁻, [MCPP]⁻, [MCPA]⁻ i [4-CPA]⁻ a bardziej złożonymi anionami, takimi jak: [Dikamba]⁻ lub [Chlopyralid]⁻. Ponadto dla HILs z anionem dikamby zaobserwowano obiekty równomiernie rozłożone na całej powierzchni miki (średnia wysokość 6-7 nm) co sugeruje jej stosunkowo duży obszar pokrycia. Natomiast HILs z anionem [Chlopyralid]⁻ w tym samym stężeniu tworzy wydłużone, cylindryczne micelle o różnej długości. Porównanie rozmieszczenia mikrostruktur HILs z anionem [Chlopyralid]⁻ na powierzchni miki i bardziej hydrofobowej płytki krzemowej pokazano na Rysunkach 21 i 22, wraz z przekrojami

poprzecznymi i podłużnymi analizowanymi w celu określenia wielkości utworzonych mikrostruktur.



Rysunek 21. Morfologia mikrostruktur związku z anionem [Chlopyralid]⁻ utworzonych na powierzchni krzemionki

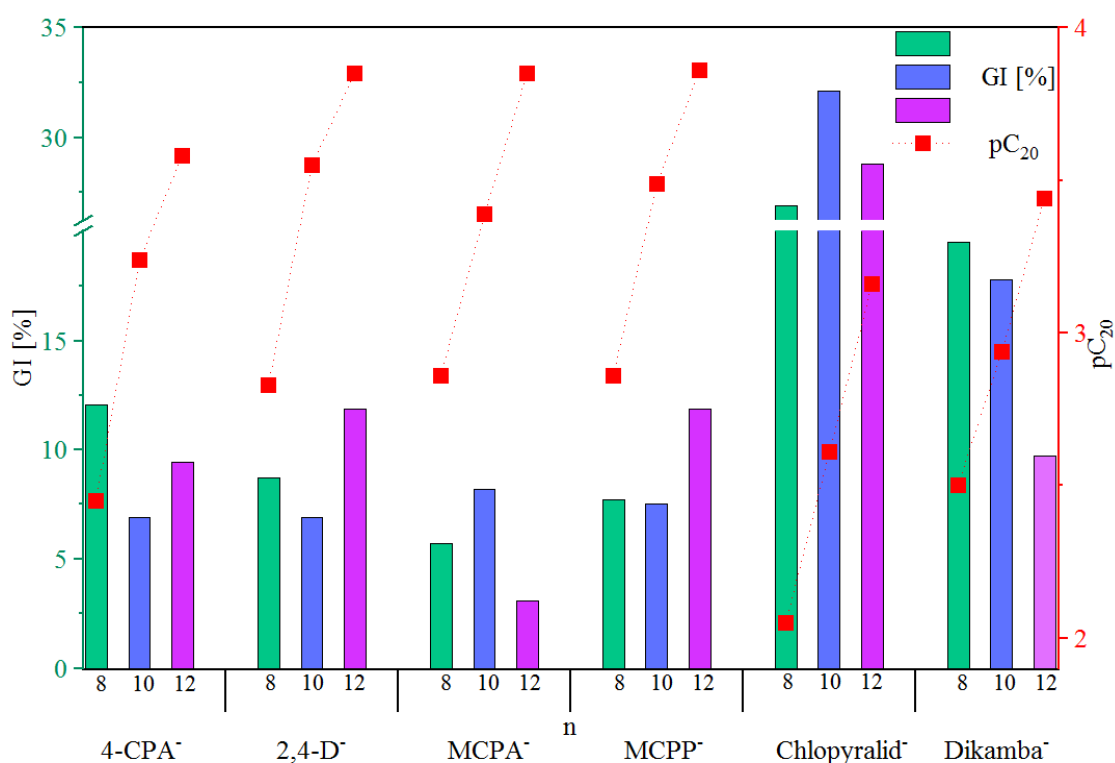


Rysunek 22. Morfologia mikrostruktur związku z anionem chlopyralidu utworzonych na powierzchni miki

Różnice w morfologii spowodowane osadzeniem chlopyralidu na powierzchniach miki są raczej niewielkie. Poszczególne struktury utworzone na miece są bardziej wydłużone, ale są rozmieszczone tak samo na obu powierzchniach, dzięki czemu ich średni rozkład jest porównywalny.

Analizując właściwości powierzchniowe testowanych HILs, patrząc przez pryzmat ich aktywności biologicznej, na Rysunku 23 postanowiono zestawiać wartości dwóch ważnych parametrów: pC_{20} oraz indeks kiełkowania (ang. *Germination Index*, *GI*). Przed przystąpieniem do omówienia spostrzeżeń wynikających z wykonanej korelacji, warto podkreślić chwastobójczą aktywność związków, którą badano wobec rzeżuchy ogrodowej (*Lepidium sativum*), czyli rośliny dwuliściennej.

Wszystkie zsyntetyzowane HILs okazały się skuteczniejsze przeciwko roślinom rzeżuchy ogrodowej niż formy handlowe herbicydów (w postaci kwasowej z równomolową ilością NaHCO_3). HILs z anionami kwasu fenoksyoctowego okazały się skuteczniejsze przeciwko rzeżusze niż związki zawierające pochodną kwasu benzoowego lub kwasu pikolinowego w anionie. Natomiast związki z anionem chlopyralidu były najmniej skuteczne, co potwierdzają również inne dane literaturowe [149].



Rysunek 23. Korelacja aktywności powierzchniowej z herbicydową dla morfoliniowych HILs (1-18), gdzie n oznacza długość łańcucha alkilowego

Na podstawie przeprowadzonej korelacji (Rysunek 23) stwierdzono, iż związki z najdłuższym łańcuchem alkilowym, które odznaczają się najwyższą skłonnością do obniżania napięcia powierzchniowego wody, nie we wszystkich analizowanych przypadkach najskuteczniej hamowały kiełkowanie chwastów. Niemniej jednak HILs z anionami dikamby czy chlopyralidu wykazywały zarówno najniższą aktywność chwastobójczą, jak i również powierzchniową.

W trakcie przeprowadzonych badań uzyskano odpowiedzi na zadane pytania oraz na inne nurtujące kwestie, których rezultaty są przedstawione poniżej:

1. Struktura HILs ma znaczący wpływ na właściwości fizykochemiczne, w tym przejścia fazowe i stabilność termiczną.
2. Wszystkie otrzymane HILs okazały się skuteczniejsze przeciwko rzeżusze ogrodowej niż komercyjne herbicydy, a związki z anionem chlopyralidu są najmniej aktywne chwastobójczo oraz powierzchniowo.
3. Wykazano, że parafina, pomimo swoich właściwości hydrofobowych, nie imituje powierzchni biologicznych. Wartości kąta zwilżania zmierzone dla powierzchni parafiny mieściły się pomiędzy wartościami uzyskanymi dla powierzchni liści pszenicy i chabra bławatka. Co więcej, do kluczowych zalet morfolinowych cieczy jonowych zalicza się lepsza zwilżalność powierzchni liści chwastów w porównaniu z komercyjnym herbicydem.
4. Istnieje duża różnica w liczbie obecnych agregatów mikrostrukturalnych między poszczególnymi HILs. Różnice te są najbardziej widoczne w przypadku związków z anionami dikamby i chlopyralidu. Na podstawie przeprowadzonych po raz pierwszy tego typu analiz dotyczących cieczy jonowych o właściwościach chwastobójczych wykazano, że morfolinowe HILs mają duży potencjał do zastosowania jako środki zwalczające chwasty.

5.1.2. Związki z kationem piperydyniowym

Otrzymane wyniki z **publikacji P1** były na tyle obiecujące, że postanowiono kontynuować tematykę herbicydowych cieczy jonowych, czego rezultatem jest **publikacja P3**. W pracy tej podjęto się badania związków o anionie chwastobójczym na bazie piperydyny. Projektując związki kierowano się doniesieniami literaturowymi, według których kation piperydyniowy wykazuje aktywność powierzchniową [156-159]. Stąd też zainicjowano nieopisane dotąd połączenie piperydyniowego kationu z anionem dikamby, o właściwościach chwastobójczych. Ponadto, podejmując się zagadnienia zwilżalności powierzchni liści ze wcześniejszej **publikacji P1**, zdecydowano się na dalszy krok. Ulistnienie liści na łodydze jest co prawda regularne i charakterystyczne dla danego gatunku, ale występuje pod różnym kątem.

Zaplanowane badania miały za cel udzielenie odpowiedzi na następujące kwestie:

1. Pod jakim maksymalnie kątem może znajdować się liść, aby krople herbicydowej cieczy jonowej utrzymały się na jego powierzchni?

2. Która HILs jest najbardziej prosperującą, czyli oznacza się najlepszą zwilżalnością powierzchni liści chwastów, przy czym kropla nie spływa z powierzchni liści?

Badane związki poddano analizie termicznej i ustalono, że wszystkie związki można zaliczyć do cieczy jonowych. Uzyskanie odpowiedzi na postawione pytania jest szczególnie ważne, gdyż w literaturze nie ma doniesień na ten temat, a otrzymane wyniki i wnioski z pewnością wzbogacą wiedzę dotyczącą HILs. Niemniej jednak, w pierwszym kroku scharakteryzowania amfifilowości zsyntezowanych związków, wykreślono zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia piperydyniowych HILs, których szczegółowy rezultat zamieszczono w **publikacji P3**. W dalszej konsekwencji w wyniku wspomnianej zależności wyznaczono wartości parametrów związanych z aktywnością powierzchniową związków **29-35** w Tabeli 4.

Tabela 4. Wartości parametrów aktywności powierzchniowej piperydyniowych HILs

Nr związku	CMC [mmol/dm ³]	CMC/C ₂₀	γ_{CMC} [mN/m]	pC ₂₀	$\Gamma_{\text{max}} \times 10^6$ [mol/m ²]	$A_{\text{min}} \times 10^{19}$ [m ²]	ΔG^0_{ads} [kJ/mol]
29	60,25	6,5	34,4	2,03	6,26	2,65	-13,5
30	24,73	5,9	32,0	2,37	9,82	1,69	-13,6
31	18,50	5,9	36,1	2,50	7,30	2,28	-15,8
32	4,43	4,9	37,5	3,04	6,62	2,51	-18,9
33	1,27	4,7	38,2	3,57	6,82	2,43	-21,9
34	0,42	4,1	37,5	4,00	8,75	1,90	-23,3
35	0,08	1,8	39,8	4,35	8,25	2,01	-25,3

Wartości γ_{CMC} analizowanych HILs obniżają się z wartości dla wody (72,8 mN/m w 25°C) do minimum w zakresie od 32,0 do 39,8 mN/m. Szereg wykonanych pomiarów napięcia powierzchniowego dla HILs o aktywności chwastobójczej jest ważnych, ponieważ pozwalają one na skuteczny sposób uzyskania informacji na temat wewnętrznej energii zaangażowanej w interakcje między kationami i anionami [54,160,161]. Wartości CMC analizowanych HILs zestawiono w Tabeli 4. Proces micelizacji jest wynikiem działania dwóch sił. Jedną z nich jest siła przyciągania pomiędzy związkami o aktywności powierzchniowej a cząsteczkami wody. Siła ta zwiększa tendencję cząsteczek cieczy jonowej do lokalizowania się w większej objętości roztworu. Powyższa obserwacja została również opisana przez Tariq i in. [160]. Drugą siłą jest oddziaływanie między formami cyklicznymi a cząsteczkami wody. Siła ta sprzyja obecności cząsteczek związku na granicy faz powietrze/woda. Wartość CMC mieści się w przedziale od 0,08 do 60,25 mmol/dm³ i zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Zatem związek **35** ma najwyższą tendencję do tworzenia miceli przy niskich stężeniach. Należy zauważyć, że wszystkie przedstawione powyżej zależności między CMC a długością

podstawnika alkilowego są zgodne z regułą Stauffa-Klevensa [162]. Podobnie, jak w przypadku konwencjonalnych środków powierzchniowo czynnych, zmniejszenie liczby atomów węgla w cząsteczkach analizowanych cieczy jonowych, obniża ich tendencję do micelizacji w roztworze wodnym. Dlatego też zwiększenie hydrofobowości cząsteczek sprzyja ich adsorpcji na granicy faz powietrze-woda, aż do osiągnięcia stanu nasycenia.

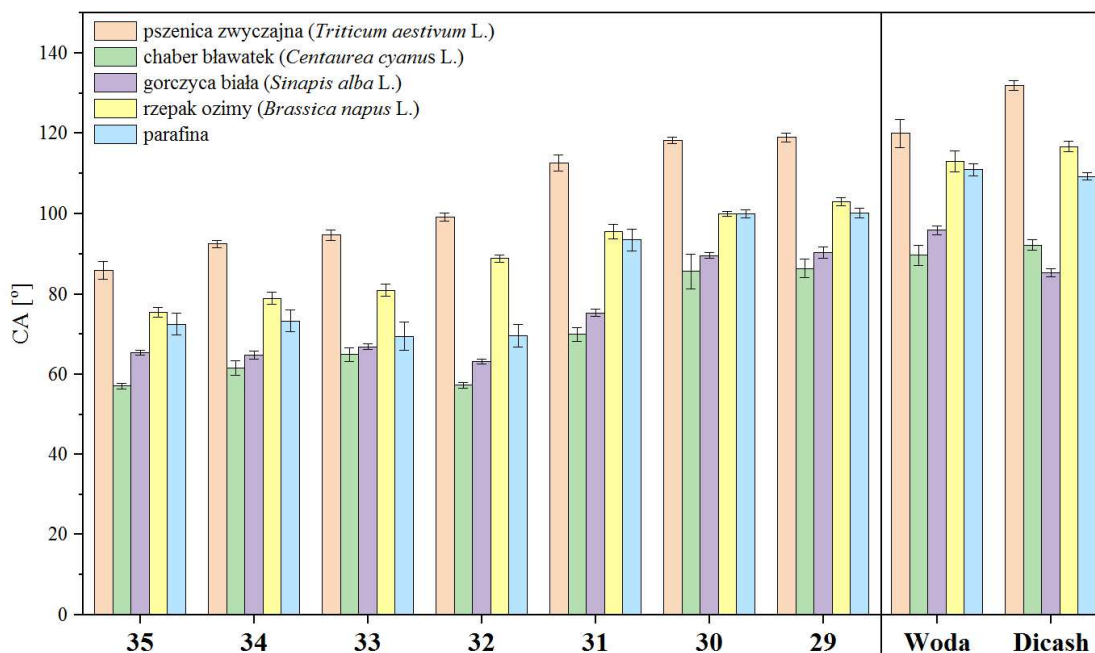
W literaturze [46,50] odnotowano, że wyższe wartości pC_{20} wskazują na wyższe powinowactwo cząsteczek HILs do adsorpcji na granicy faz powietrze-woda. Zgodnie z oczekiwaniami, zwiększenie długości łańcuchów alkilowych powoduje wzrost hydrofobowości cząsteczek związku. Wynik ten znajduje odzwierciedlenie we wzroście wartości pC_{20} . Odpowiednio, najwyższą wartość pC_{20} wynoszącą 4,35 uzyskano dla związku **35**. Ponadto, proces adsorpcji można również efektywnie scharakteryzować za pomocą stosunku CMC/C_{20} [54]. Na podstawie uzyskanych wyników badań zaobserwowano, że zwiększenie długości łańcucha alkilowego powodowało zmniejszenie stosunku CMC/C_{20} z 6,5 do 1,8. Natomiast ujemne wartości ΔG_{ads}^0 przedstawione w Tabeli 4 wskazują, że tworzenie miceli w roztworze wodnym jest w przypadku związków **29-35** procesem spontanicznym [163]. ΔG_{ads}^0 maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego dla wszystkich piperdydyniowych HILs, co pokazuje, że agregacja jest napędzana efektem hydrofobowym.

Wartości A_{min} dla HILs wzrastają od 1,69 do $2,65 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, podczas gdy Γ_{max} mieści się w przedziale od 6,26 do $9,82 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$. Co ciekawe, wysokie wartości maksymalnego nadmiaru powierzchniowego i niskie wartości minimalnej powierzchni sugerują, że aktywne powierzchniowo cząsteczki cieczy jonowych mają wysoką tendencję do adsorpcji na różnych granicach międzyfazowych, tj. na granicy powietrze-woda lub ciało stałe-woda. W związku z tym znajomość tendencji HILs do adsorpcji na różnych granicach międzyfazowych może poprawić ich użyteczność w wielu zastosowaniach, na przykład jako potencjalne środki chwastobójcze [153,164].

Zwilżalność powierzchni liści roślin oceniono za pomocą wartości CA (Rysunek 24). Niemniej jednak należy zdać sobie sprawę, że wartości CA zależą od czynników, które są głównie związane z morfologią liści (adaksjalną i abaksjalną powierzchnią liścia) [165]. Obserwacja wartości statycznego kąta zwilżania jest niezbędna do zastosowania odpowiednich preparatów chemicznych w roztworach do opryskiwania, co zostało podkreślone w **publikacji P1**. Wszystkie zsyntetyzowane HILs analizowano pod kątem zachowania się roztworów opryskowych na powierzchni liści trzech popularnych

gatunków chwastów, szeroko rozpowszechnionych na polskich polach: chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.), rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.) i gorczycy białej (*Sinapis alba* L.). Testowano również liście pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum* L.).

Dicash zawiera substancję czynną analogiczną do badanych HILs i został użyty jako środek referencyjny w ten sam sposób jak w **publikacji P1**.



Rysunek 24. Porównanie zwilżalności adaksjalnej powierzchni liści. (wartości CA zamieszczono w materiałach dodatkowych **publikacji P3**)

Wyniki przedstawione na Rysunku 24 pokazują, że zwilżalność parafiny i powierzchni liści przez badane HILs zależała od długości łańcucha alkilowego. Ogólnie rzecz biorąc, związek **29** miał najniższą zdolność zwilżania analizowanych powierzchni (wartości CA były następujące: pszenica zwyczajna 119,0°; rzepak ozimy 103,0°; chaber 86,4°; gorczyca biała 90,3°; i parafina 100,0°). Najwyższą zwilżalność odnotowano dla związku **35** (CA były następujące: pszenica zwyczajna 85,9°; rzepak ozimy 75,6°; chaber 57,1°; gorczyca biała 65,4°; i parafina 73,0°).

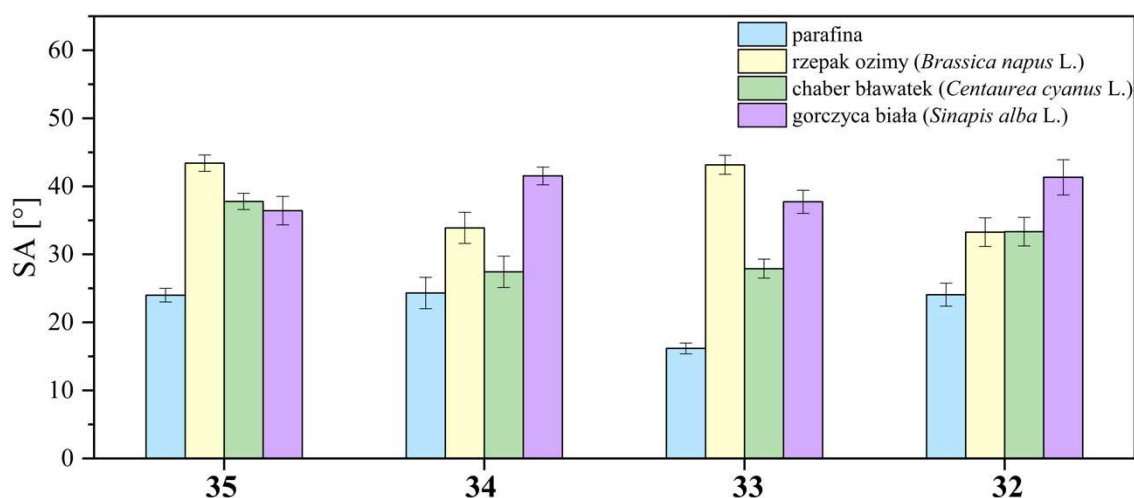
W związku z otrzymanymi wynikami CA, postanowiono bliżej przyjrzeć się biologicznej perspektywie zwilżalności powierzchni liści. Ogólnie rzecz biorąc, różnica w wartościach CA wynikała z morfologii roślin, która z kolei zależy od składu chemicznego rośliny [103,166]. Pszenica zwyczajna należy do rodziny *Poaceae* [167], chaber bławatek należy do rodziny *Asteraceae*, natomiast gorczyca biała i rzepak ozimy należą do rodziny *Brassicaceae* [168–170]. Przynależność danego gatunku rośliny do

konkretnej rodziny taksonomicznej jest pewnego rodzaju wskazówką, która pozwala na wstępne oszacowanie zwilżalności między danymi w **publikacji P3** roślinami. Pozostając nadal w tematyce biologicznej, zwrócono także uwagę na różnicę między adaksjalną i abaksjalną powierzchnią liścia, które teoretycznie są pod względem morfologicznym różne [171,172]. Oznacza to, że strony liścia mają różne stopnie hydrofilowości i hydrofobowości. Dokładne wartości CA uzyskane adaksjalnej i abaksjalnej powierzchni liścia są zestawiono w materiałach dodatkowych **publikacji P3**. Niemniej jednak wartości CA różniły się tylko nieznacznie między powierzchniami liści. Wynik ten wskazuje na zaletę piperydyniowych HILs: ich skuteczność była porównywalna niezależnie od badanej strony powierzchni rośliny.

W literaturze skoncentrowanej na aplikacyjnym zastosowaniu HILs badano stopień zwilżania powierzchni liści, stosując syntetyczną powierzchnię. Parafina, bo o niej mowa, w takich układach wykorzystywana była jako modelowa powierzchnia imitująca układy biologiczne [85,89]. Tymczasem, wartości CA dla wszystkich badanych roztworów mieściły się w przedziale od 73,0 do 100,0°. W związku z tym udowodniono, że parafina nie jest idealną powierzchnią do symulacji powierzchni liści, a wręcz powinno się skupiać się przede wszystkim na układach biologicznych.

Porównanie wartości CA otrzymane dla wody i roztworu Dicash wykazało różnicę w zwilżalności powierzchni liści chwastów i parafiny. Dla roztworu związku **35**, wartości CA roztworu Dicash były znacznie wyższe na powierzchniach pszenicy zwyczajnej lub rzepaku ozimego (nawet o 40°) oraz chabra bławatka lub gorzycy białej (nawet o 20°). Oznacza to, że roztwór Dicash wykazywał gorsze właściwości zwilżające. Wynika z tego, że obecność kationu o właściwościach powierzchniowych zwiększała zwilżalność analizowanych powierzchni.

Statyczne wartości kąta zwilżania są powszechnie stosowane jako miara hydrofobowości powierzchni, ale nie są wystarczające do oceny zdolności spływania kropeł cieczy z powierzchni [173–175]. W związku z tym, wartości SA są określane w celu analizy zachowania kropli na liściu, a dokładniej mobilności kropli na powierzchni biologicznej [176]. Rysunek 25 przedstawia wartości SA w zależności od analizowanej powierzchni.



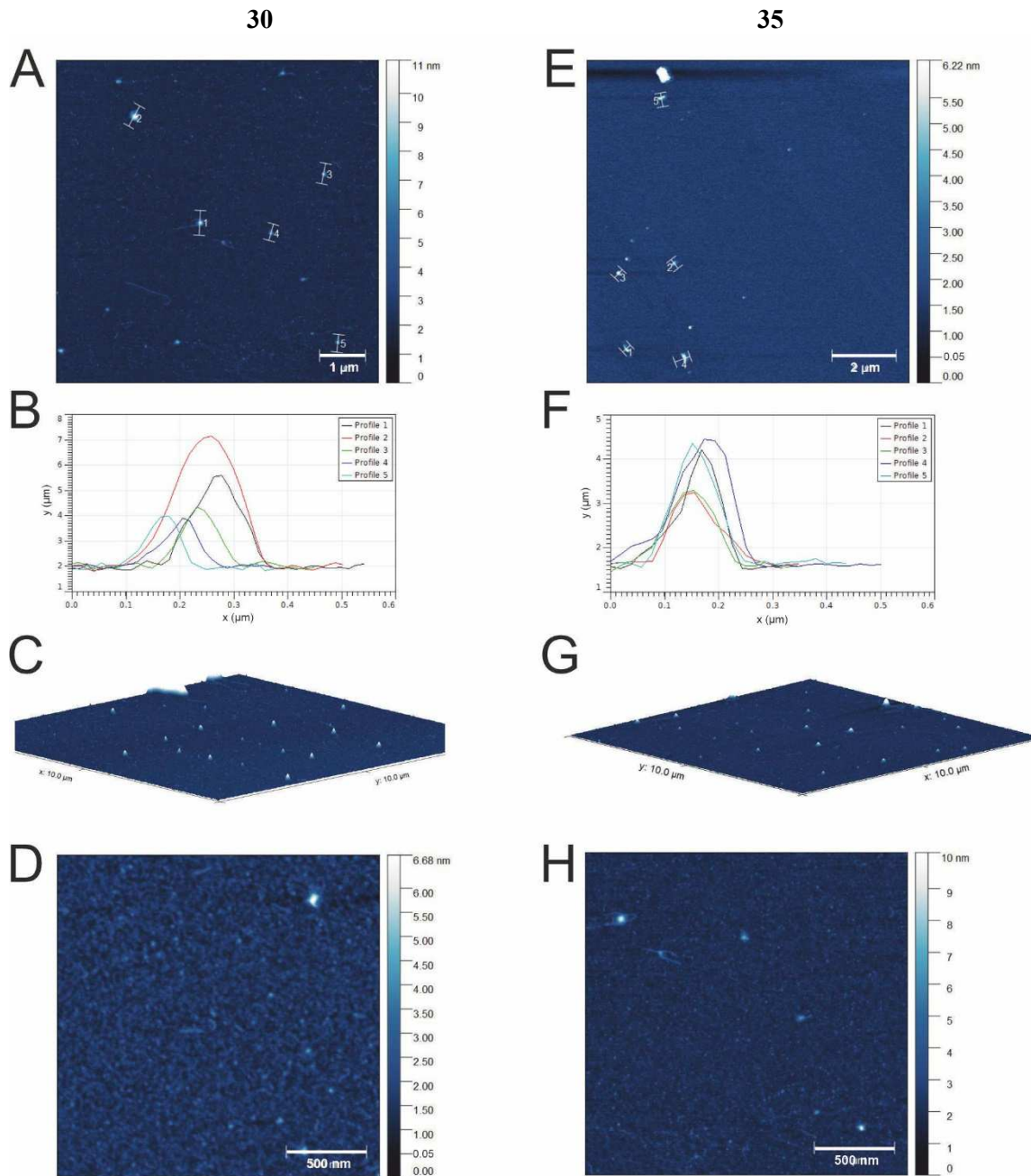
Rysunek 25. Analiza mobilności kropeł HILs z powierzchni liści

Nie można zidentyfikować wyraźnego trendu dla wartości SA dla HIL na liściach chabru, rzepaku ozimego i gorczycy białej, w ten sam sposób jak to wcześniej zrobiono dla wartości CA. Aczkolwiek, kropla HILs o krótkimi łańcuchami alkilowymi (związki **29-31**) nie przemieszczała się po powierzchni liścia nawet, kiedy umieszczono go pod kątem 90° [177]. Natomiast dla związków **32-35**, czyli o dłuższych łańcuchach alkilowych, krople roztworu spływały z każdej analizowanej powierzchni.

W związku z tym, z jednej strony można stwierdzić, że mikrostruktura powierzchni, tj. chropowatość struktury układu biologicznego niewątpliwie odgrywa znaczącą rolę w mobilności kropeł cieczy na liściach roślin [176]. Z drugiej strony należy wziąć pod uwagę tworzące się siły między biologiczną powierzchnią a kroplą cieczy.

Przedstawione w tej publikacji wyniki badań wydają się dawać obiecujące wskazówki co do możliwości zastosowania związków **29-35** w rolnictwie. Natomiast w celu kompleksowego podejścia do tematyki to oprócz mobilności kropeł HILs, również zasadne jest podejście do analizy sposobu agregacji związków osadzonych na powierzchni miki. Wybrane obrazy topograficzne osadów badanych piperydyniowych HILs zaprezentowano na Rysunkach 26 i 27. Analizie poddano związki **30** oraz **35**, aby wykazać różnice wynikające z długości łańcucha alkilowego w badanych HILs.

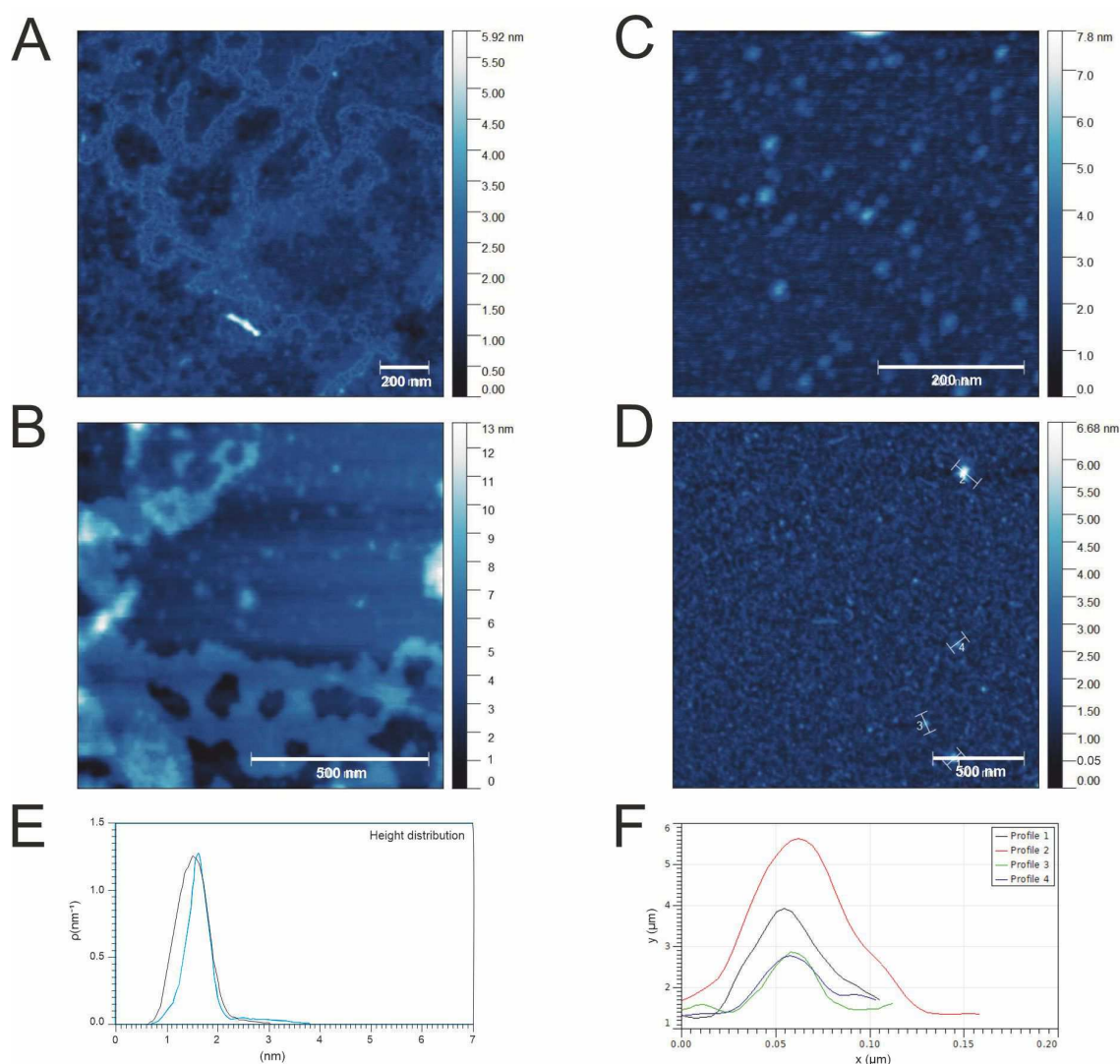
Nr związku



Rysunek 26. Wyniki AFM dla piperydyniowych HILs (związków **30** oraz **35**) osadzonych na powierzchni miki. A, E) Topografia wybranych obszarów; B, F) Krzywe profilu dla wybranych obiektów. C, G) Widok 3D powierzchni testowych. D, H) Topografia wybranych obszarów dla analizowanych HILs

Obrazy zawierające topografię agregujących obiektów przedstawiają gęsty rozkład symetrycznych okrągłych osadów (miceli) na powierzchni i jest porównywany dla związku **30** i **35**. Ponadto na podstawie Rysunków 26D i H, dostrzec można bardziej precyzyjne i jednorodne pokrycie powierzchni miki. Pokrycie powierzchni jest prawie

jednolite. Zatem HIL z długim łańcuchem alkilowym zapewnia bardziej efektywne pokrycie powierzchni niż związek z krótkim podstawnikiem alkilowym.

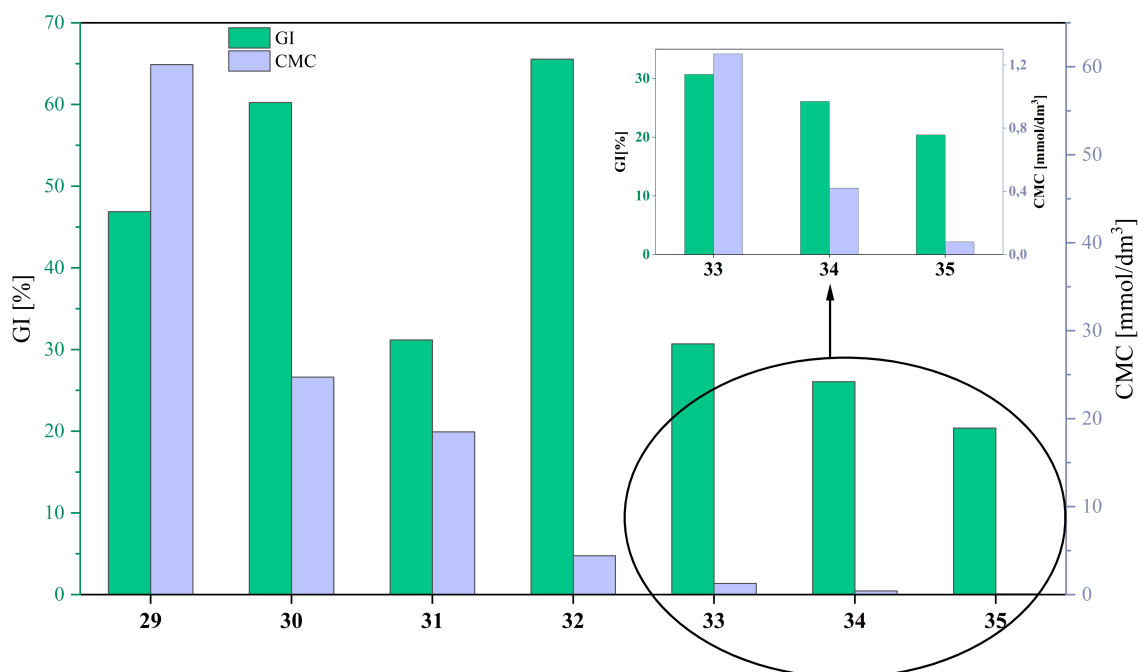


Rysunek 27. Badania AFM, HILs z **publikacji P1** (A, B) i z **publikacji P3** (C, D) osadzonych na powierzchni miki. E) Rozkład wysokości wybranych próbek z różnymi kationami (czarna krzywa – morfoliniowa HIL, niebieska krzywa – piperydyniowa HIL) Wybrane krzywe profilowe dla topografii D z okrągłymi obiektami

Wyniki badań AFM piperydyniowych HILs zestawiono z wynikami opisanymi w **publikacji P1**. Zasadność takiego postępowania upatruje się po pierwsze z brakiem opisanych w literaturze analiz AFM przeprowadzonych dla HILs oraz chęci wyszczególnienia roli kationu w sposobie agregowania na powierzchni miki. Rysunek 27 przedstawia wyniki dla HILs z anionami dikamby o podobnych długościach łańcuchów alkilowych (C_9 i C_{10}) i różnych kationach. Pochodne morfoliny zawierające anion dikamby wykazują nieregularne pokrycie powierzchni z powodu tworzenia się tzw. wysp

i braku obiektów charakterystycznych dla micel. Obserwowane wartości rozkładu wysokości (HD) sugerują podobne wysokości dla struktur utworzonych zarówno z pochodnych morfoliny, jak i piperydyny. Wyniki te pokazują, że pochodne piperydyny umożliwiają bardziej jednorodne pokrycie powierzchni niż pochodne morfoliny [85].

W celu potwierdzenia aktywności chwastobójczej analizowanych związków wykonano testy fitotoksyczności na roślinie dwuliściennej, czyli chabrze bławatku (*Centaurea cyanus* L.). Wykazano, że szereg piperydyniowych HILs (29-35) skutecznie hamuje wzrost chwastu. Niemniej jednak najaktywniejszymi związkami są związki 34 i 35. Chcąc głębiej przyjrzeć się aktywności biologicznej HILs, podjęto próbę skorelowania jej z właściwościami powierzchniowymi, a rezultat przedstawiono na Rysunku 28.



Rysunek 28. Zależność między wartościami parametru indeksu kiełkowania (GI) wobec chabrze bławatku (*Centaurea cyanus* L.) a krytycznego stężenia micelizacji (CMC) dla (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanów 1-alkilo-1-metylopiperydyniowych (29-35)

Wyniki badań zaprezentowane na Rysunku 28 obrazują pewną interesującą korelację. Związek 32 zawierający podstawnik dodecyłowy w strukturze, wykazuje najniższą skuteczność chwastobójczą, ale nie wiąże się to analogicznie z najniższą aktywnością powierzchniową. Niemniej jednak stanowi on punkt zwrotny, ponieważ dla związków 33-35, czyli o dłuższych łańcuchach alkilowych wraz ze wzrostem skłonności do micelizacji wzrasta także zdolność do hamowania wzrostu chwastów.

W toku przeprowadzonych badań udało się odpowiedzieć na postawione pytania:

1. Wykazana amfifilowość piperydyniowych HILs oraz odniesienie się komercyjnego surfaktantu DDAC pokazują potencjał badanych związków jako skutecznych ZPC.
2. Piperydyniowe HILs tworzą na powierzchni jednolite agregaty, co zważywszy na zastosowanie jako herbicyd jest dobrą prognozą w kontekście zwilżania powierzchni liści.
3. Związki o krótkich łańcuchach alkilowych nie spływają z powierzchni układów biologicznych, a ich tzw. „przyczepność” wynika z tworzących się oddziaływań pomiędzy powierzchnią a kroplą piperydyniowego związku.

5.1.3. Związki z kationem imidazoliowym

W **publikacji P4** skupiono się nie tylko na analizie aktywności powierzchniowej oraz zwilżalności powierzchni liści, ale również na roli struktury amfifilowego kationu jako kluczowego fragmentu budowy ZPC. W publikacjach P1 i P3 analizie poddano serie związków, w których wydłużano długość łańcucha alkilowego. W **publikacji P4** skupiono się na badaniach roli różnych podstawników i ich wpływie na właściwości powierzchniowe, jak i aktywność herbicydową związków. Jak donosi literatura, temat funkcjonalizacji ILs jest bardzo ważny, ponieważ determinuje skłonność do wpływania na napięcie powierzchniowe, co chociażby podkreślił Tariq i in. w prowadzonych badaniach [160]. Ponadto przyłączenie np. do pierścienia imidazoliowego podstawników o różnej długości. może stabilizować lub destabilizować cząsteczkę. W związku z czym zwrócenie uwagi na symetrię związku jest kluczowe na przebieg procesu micelizacji czy adsorpcji na granicy ciecz/gaz. Niektórzy autorzy podają, że wraz ze wzrostem stosunku asymetrii, CMC zmniejsza się liniowo [178]. Niemniej jednak należy podchodzić powściągliwie do tworzenia wniosków wyłącznie na podstawie ogólnych teorii lub wniosków, ze względu na konieczność przeprowadzenia szerokiej gamy badań teoretycznych i praktycznych, zwłaszcza w kontekście występowania oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych [179].

Zwracając uwagę na powody, które skłoniły do przeprowadzenia badań, postanowiono znaleźć odpowiedzi na następujące pytania:

1. Który z zaprojektowanych i zsyntezowanych związków wykazuje największy potencjał aplikacyjny, biorąc pod uwagę znaczenie funkcjonalizacji struktury amfifilowego kationu?
2. Czy konformacja molekuł tworzących związków ulega zmianie po przygotowaniu ich roztworu wodnego?
3. Czy można określić zakres stabilizacji termicznej związków?

Otrzymane imidazoliowe ILs (**36-40**) określono nazwą aktywne powierzchniowo cieczy jonowe (SAILs), zgodnie z badaniami termicznymi. Strukturalnie rozpatrując budowę związków dostrzec można anion (4-chlorofenoksy)octanowy, [4-CPA]⁻ o właściwościach chwastobójczych. Ponadto, poprzez wykreślenie izoterm napicia powierzchniowego jak opisano w **publikacji P4**, udało się wyznaczyć wartości poszczególnych parametrów, co pozwoliło na omówienie aktywności powierzchniowej związków **36-40** (Tabela 5).

Tabela 5. Wartości wyznaczonych parametrów opisujących aktywność powierzchniową związków **36-40**

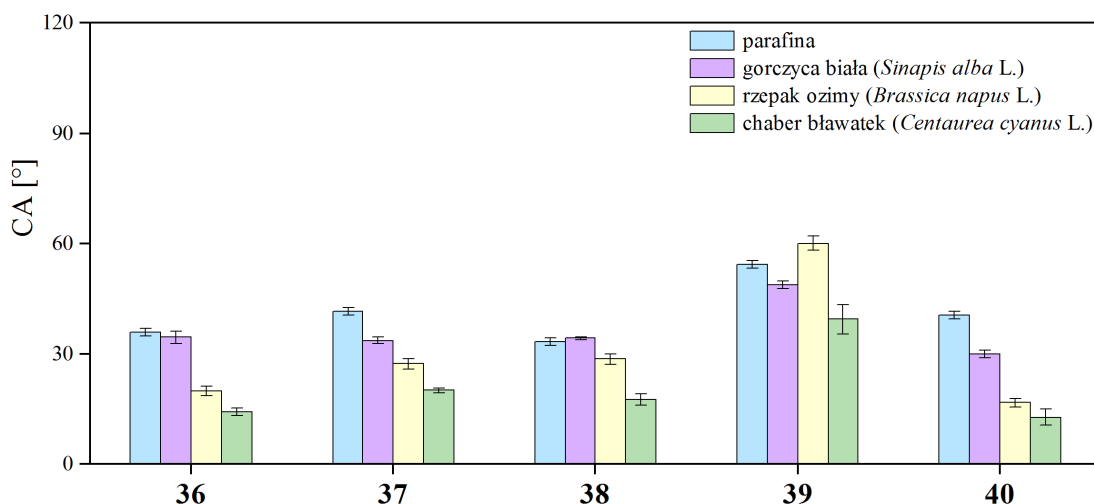
Nr związku	CMC [mmol/dm ³]	γ_{CMC} [mN/m]	Π_{CMC} [mN/m]	pC ₂₀	$\Gamma_{max} \times 10^6$ [mol/m ²]	$A_{min} \times 10^{19}$ [m ²]	ΔG_{ads}^0 [kJ/mol]
36	0,11	27,4	45,4	4,61	8,93	1,86	-21,50
37	3,90	28,2	44,6	3,24	8,59	1,93	-18,97
38	0,06	26,9	45,9	4,83	9,10	1,83	-28,34
39	2,96	32,5	40,3	3,28	9,31	1,78	-18,98
40	0,45	27,2	45,6	4,30	7,32	2,27	-25,33

Jak pokazano w Tabeli 5, wartości CMC analizowanych związków **36-40** wynoszą odpowiednio od 0,06 do 3,90 mmol/dm³. Zgodnie z najlepszą wiedzą, struktura związków odgrywa kluczową rolę w tworzeniu miceli [30]. Ponadto warto podkreślić, że wartości CMC analizowanych związków **36-40** zależą od rodzaju podstawnika przyłączonego z pierścieniem imidazoliowym, ponieważ tworzenie miceli opiera się na oddziaływaniach elektrostatycznych i hydrofobowych cząsteczek SAILs [25,30,54]. Tak więc różnica wartości CMC badanych związków **36-40** może być przypisana wspomnianym powodom. Związek **38** miał najlepszą zdolność do tworzenia miceli w roztworze, a w konsekwencji do interakcji między związkami a cząsteczkami wodnymi. Dla porównania, najwyższą wartość CMC uzyskano dla związku **37**, podobnie jak dla pozostałych badanych SAILs. Zgodnie z teorią CMC opisaną w literaturze [180–182] i wartościami zebranymi w Tabeli 5, związki o dłuższym łańcuchu alkilowym wykazują niższe wartości CMC. Co więcej, zmiana liczby atomów węgla w łańcuchu

alkilowym może wpływać na hydrofobowość związków, co w konsekwencji przekłada się na występujące oddziaływania van der Waalsa [182]. Innym aspektem wpływającym na proces micelizacji jest długość drugiego podstawnika alkilowego przyłączonego do amfifilowej części związków [54]. Powyższe stwierdzenie zostało potwierdzone, ponieważ wartości CMC związków **36**, **38** **40** (z dwoma długimi podstawnikami alkilowymi) były niższe niż związków **37** i **39** [49]. Ponadto, porównując wartości CMC dla związku **39** ($2,96 \text{ mmol/dm}^3$) i opisanych w literaturze ILs na bazie imidazolu, odnotowano znaczące różnice [183]. Łuczak i in. [183] przedstawili, że wartości CMC dla chlorku 1-decylo-3-metyloimidazoliowego były bliskie $10\text{-}59,9 \text{ mmol/dm}^3$, podczas gdy dla bromku 1-decylo-3-metyloimidazoliowego wynosiły $20\text{-}40 \text{ mmol/dm}^3$. W związku z tym zaobserwowano właściwą równowagę między ugrupowaniami anionowymi w związkach, a następnie micelizację. Obserwacje prowadzone w toku **publikacji P4** potwierdziły, że wielkość jonu o ładunku ujemnym miała potencjalny wpływ na wartości CMC. Im mniejsza dyfuzyjność anionu, tym silniejsze oddziaływania między jonami [184]. Uważa się jednak, że wpływ podstawnika alkilowego w większym stopniu determinuje aktywność powierzchniową badanych SAILs niż przeciwjonu, co również sugerowali Kharazi i in. [181] analizując SAILs na bazie imidazolu. Co więcej, we wspomnianej pracy autorzy podkreślili, że zdolność do micelizacji SAILs nie jest taka sama, jak w przypadku konwencjonalnych surfaktantów o podobnej strukturze. Rzeczywiście, w badaniach wartości CMC SAILs **36**, **38** oraz **40** były niższe niż wartości CMC chlorku didecyldimetyloamoniowego (DDAC), który jest jednym z najczęściej stosowanych i stosunkowo łatwych do analizy kationowych środków powierzchniowo czynnych. Dla wyjaśnienia, wartość CMC dla DDAC wynosiła $\sim 2 \text{ mmol/dm}^3$ [152]. Wartości γ_{CMC} (Tabela 5) pokazują, że SAILs stają się bardziej skuteczne w zmniejszaniu napięcia powierzchniowego. Zgodnie z następującą tendencją SAILs: **38** < **40** < **36** < **37** < **39**, wartości parametru γ_{CMC} były generalnie na tym samym poziomie $26,9\text{-}32,5 \text{ mN/m}$. Niemniej jednak, w porównaniu z danymi literaturowymi γ_{CMC} dla kationowych ILs o aktywności powierzchniowej [54], prezentowane wyniki były niższe ($34\text{-}42 \text{ mN/m}$). Powyższa obserwacja podkreśla bardzo wysoką skuteczność badanych SAIL w obniżaniu napięcia powierzchniowego. Innym interesującym parametrem opisującym aktywność powierzchniową jest ciśnienie powierzchniowe przy CMC (Π_{CMC}). Parametr ten wskazuje maksymalną redukcję napięcia powierzchniowego spowodowaną rozpuszczeniem cząsteczek związku. W ten sposób staje się kryterium skuteczności związku z aktywnością powierzchniową w obniżaniu napięcia powierzchniowego

rozpuszczalnika. W związku z tym, najwyższą wartość wyżej opisanego parametru uzyskano dla SAIL **38**, co wskazuje na skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego przez ten związek. Ponadto, wartości pC_{20} wahały się od 3,24 do 4,83. Parametr ten jest powszechnie stosowany do opisu zdolności do zmniejszania napięcia powierzchniowego. Najwyższą wartość pC_{20} uzyskano dla SAIL **38** (4,83), co wskazuje na najlepszą wydajność adsorpcji cząsteczki związku. Z drugiej strony, najniższą wartość pC_{20} zaobserwowano dla SAIL **37** (3,24). Tak więc, rozbieżność była prawdopodobnie spowodowana różnicami strukturalnymi podstawników kationu imidazoliowego. Ponadto, koncentrując uwagę na analizowanych parametrach Γ_{max} i pC_{20} , nie zaobserwowano tego samego trendu, a mianowicie wyższemu pC_{20} towarzyszyło niższe Γ_{max} . Sytuacja ta została opisana w literaturze dla wielu związków powierzchniowo czynnych [54,185]. Dla Γ_{max} kluczowa jest struktura SAIL, odpowiedzialna za aktywność powierzchniową, podczas gdy pC_{20} odnosi się do zmiany energii swobodnej związanej z przeniesieniem SAIL z fazy objętościowej do granicy międzyfazowej ciecz/gaz [185]. Również w tym przypadku wartości ΔG_{ads}^0 były ściśle związane z rodzajem kationów, z których składają się SAIL na bazie imidazolu. Wartości fizykochemiczne Γ_{max} i A_{min} dla SAILs **40** i **39** przedstawione w Tabeli 7 wskazują na dwie zależności. Oznacza to, że związek **39**, z najwyższą wartością Γ_{max} i niewielką wielkością A_{min} oznacza największe upakowanie monomerów na granicy faz, podczas gdy SAIL **40**, z najmniejszą wartością Γ_{max} i największą wielkością A_{min} wskazuje na najgorsze upakowanie monomerów na granicy faz ciecz-gaz. Należy jednak pamiętać, że oba parametry zależą od struktury SAIL i istnienia różnych grup funkcyjnych.

Parafina jest hydrofobową powierzchnią opisaną w literaturze jako powierzchnia modelowa [85]. Niemniej jednak, jak potwierdzono w poprzednich podrozdziałach, zwilżalność parafiny nie może dać prostej odpowiedzi na zachowanie SAILs z anionami herbicydowymi umiejscowionymi na powierzchni liści [85,86]. Dlatego uzasadnione jest przeprowadzenie testów na parafinie i liściach roślin. Analizowano zwilżalność popularnych gatunków chwastów szeroko rozpowszechnionych na polskich polach: chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.), rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.) i gorczycy białej (*Sinapis alba* L.). Wartości CA, SAILs **36-40** w Tabeli umieszczonej w materiałach dodatkowych **publikacji P4** i na Rysunku 29 uzasadniają potencjalną dyskusję, ale także wskazują na brak odpowiedniej literatury mogącej być cennym źródłem informacji.

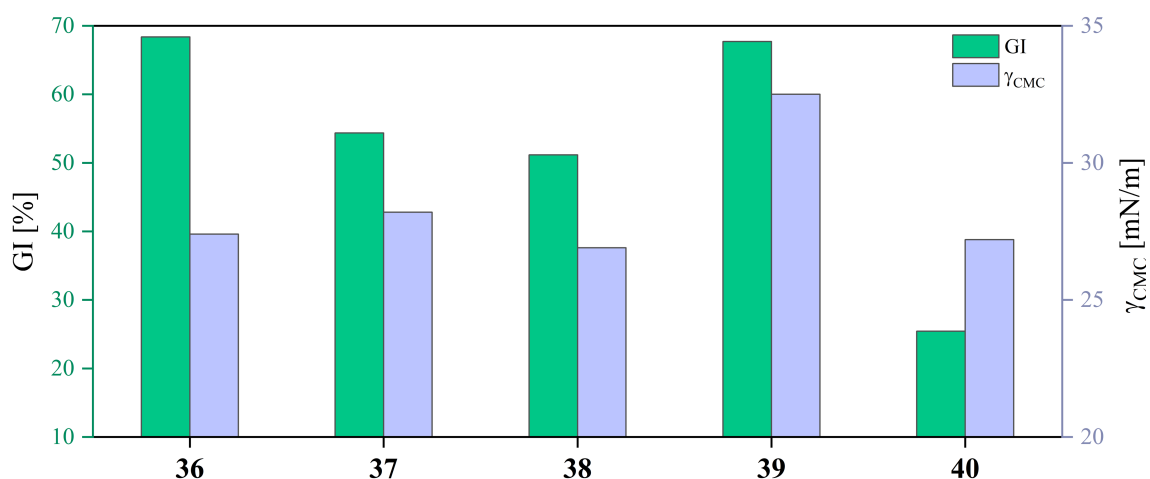


Rysunek 29. Analiza zwilżalności powierzchni biologicznych dla związków 36-40

Na podstawie wartości CA dla wszystkich badanych SAILs można zaobserwować kilka istotnych kwestii (Rysunek 29 oraz materiały dodatkowe **publikacji P4**). Po pierwsze, warto zauważyć, że wartości CA nie zależały od strony analizowanej powierzchni biologicznej. Nie ma znaczących rozbieżności w zwilżalności, pomimo różnic w strukturze morfologicznej ich stron (adaksjalnej lub abaksjalnej). Około $5,50^\circ$ to maksymalny rozdźwięk w wartościach CA między dwiema stronami liścia. Można zatem stwierdzić, że badane SAILs działają równie skutecznie bez względu na morfologię materiału biologicznego. Ponadto zaobserwowano, że wartości CA analizowanych powierzchni wzrastały w następującej kolejności: dla chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.) < rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.) < gorzycy białej (*Sinapis alba* L.) < parafiny (wyjątki dotyczyły rzepaku ozimego zwilżonego przez SAIL 39 i gorzycy białej zwilżonej przez SAIL 38). Drugą istotną kwestią jest to, że wartości CA były poniżej 90° [61], co na marginesie warto przypomnieć, że zazwyczaj wartość 90° traktowane jest jako wartość progowa [172,186,187]. Z punktu widzenia aplikacji, niskie wartości CA skutkują lepszą dystrybucją kropeł na powierzchni liści, co ostatecznie wpływa na proces dostarczania roztworu opryskowego do głębszych części indywidualnych organów roślin. Ponadto, poszczególne wartości CA zależały od struktury samych SAILs, gdyż każdy z badanych związków zawiera co najmniej jeden długi podstawnik alkilowy w kationie. Przy czym, najwyższe wartości CA uzyskano dla SAIL 39, który zawierał tylko jeden podstawnik decyloyowy. Natomiast zwilżalność pozostałych SAILs 36-38 była porównywalna. Podsumowując, nadal ograniczona liczba autorów skupia się na korelacji między zwilżalnością powierzchni biologicznych a aktywnością powierzchniową

związków z herbicydowym centrum aktywnym [85], nie wspominając już o SAILs, dla których temat ten jest marginalizowany.

Patrząc przez pryzmat budowy zsyntezowanych związków zasadne jest skoncentrowanie się na ich chwastobójczych właściwościach. Zatem naturalnym stało się omówienie wyników wykonanych testów fitotoksyczności wobec chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.). Badania przeprowadzono także dla komercyjnego herbicydu Dicash. Wszystkie testowane ciecze jonowe okazały się bardziej fitotoksyczne dla modelowej rośliny dwuliściennej niż Dicash, przy czym najskuteczniej hamował wzrost chwastu związek **40**. Mając zamiar bliżej skupić się na aktywności biologicznej (4-chlorofenoksy)octanów imidazoliowych (**36-40**) dobrym rozwiązaniem jest poszukanie możliwej analogii z ich właściwościami powierzchniowymi (Rysunek 30).



Rysunek 30. Korelacja wartości parametru indeksu kiełkowania (GI, %) oraz napięcia powierzchniowego przy CMC (γ_{CMC} , mN/m) dla (4-chlorofenoksy)octanów imidazoliowych (**36-40**)

Na podstawie danych przedstawionych na Rysunku 30 obserwuje się, że badane związki obniżają napięcie powierzchniowo przy CMC serii roztworów (4-chlorofenoksy)octanów imidazoliowych niemalże na tym samym poziomie. Z tego powodu skuteczność chwastobójczą nie można jednoznacznie rozpatrywać pod kątem stopnia amfifilowości związków.

Do tej pory skupiono się na omówieniu wyników badań w oparciu o analizy doświadczalne. Natomiast koncentrując się na teoretycznym aspekcie strukturalnym zsyntezowanych SAILs, dostrzec można kilka interesujących faktów, które omówiono bazując na technice osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ang. *Attenuated Total Reflection Technique, ATR*), rejestrującej drgania związków. Szczegółowe wyniki analizy spektroskopowej przedstawiono w **Publikacji P4** oraz w materiałach

dotychczasowej pracy. Dodatkowo, na podstawie spektroskopii wibracyjnej dla związków **36-40** analizowano parametry spektralne pasm obserwowanych w spektrach ATR w funkcji temp. od 25 do 65°C. Udowodniono, że związki są stabilne we wskazanym zakresie temperatur. Potwierdzono także, że konformacja molekuł tworzących SAILs jest stabilna w roztworze wodnym. Co więcej wykazano, że związki **36-40** mają tę samą strukturę cząsteczkową zarówno w postaci nierozpuszczonej, jak i rozpuszczonej. Oznacza to obecność słabych oddziaływań Van der Waalsa w badanym systemie. W związku z tym, że wszystkie SAILs mają trwałe momenty dipolowe, dominującym typem oddziaływania jest oddziaływanie dipol–dipol. Patrząc przez pryzmat wartości momentów dipolowych, dla związków **37** i **39** są najwyższe (przekraczające 20 Debye). Przy czym to właśnie związek **39** odznaczał się najniższą zwilżalnością nie tylko w układzie modelowego (parafiny), a także rzeczywistych (liści chabra). Podsumowując powyższe rozważania warto podkreślić, że analizie podlegały związki w układzie izolowanym.

Dokonując podsumowania niniejszego rozdziału oraz bazując na postanowionych pytaniach badawczych można sformułować następujące wnioski.

1. Amfifilowość badanych imidazoliowych ILs zapewnia bardziej efektywną adsorpcję na granicy ciecz/gaz niż w przypadku związków z tylko jednym długim podstawnikiem alkilowym (DDAC).
2. Spośród wszystkich badanych (4-chlorofenoksy)octanów imidazoliowych z powodzeniem wyselekcjonowano najbardziej perspektywiczny, którym był związek **40**, najskuteczniej działający chwastobójczo wobec chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.), przy jednoczesnym dobrym zwilżaniu powierzchni liści.
3. Zsyntezowane SAILs wykazują szereg ważnych właściwości, są stabilne w temperaturze 25 do 65°C, a także ich konformacja molekuł pozostaje niezmienna w roztworze wodnym. Potwierdzono, że wszystkie badane związki mają trwałe momenty dipolowe, a dominującym typem oddziaływania jest oddziaływanie dipol–dipol.

5.1.4. Związki z kationem amoniowym oraz bisamoniowym

Poświęcenie szczególnej uwagi amfifilowej budowie HILs w publikacjach **P1**, **P3** oraz **P4** stało się powodem do podjęcia dalszej analizy tej grupy związków. Szczególnie pod kątem zagadnienia zwilżalności układów biologicznych, które niewątpliwie jest krok

po kroku rozwijane w ramach tej dysertacji. Dokonując pewnego rodzaju podsumowania stwierdza się, że do tej pory omówiono zwilżalność powierzchni liści w ujęciu statycznego kąta zwilżania **publikacja P1**, następnie poruszono temat spływania kropeł HILs z powierzchni biologicznych (**publikacja P3**) co zaowocowało podjęciem się analizy oddziaływań pomiędzy dwoma ośrodkami tj. kroplą HILs a powierzchnią liścia, **publikacja P4**. Patrząc przez pryzmat kontynuowania podjętej się tematyki postanowiono w **publikacji P6** omówić rolę temp. w zwilżalności powierzchni liści, przez wzgląd na fakt, że jest ona jednym z kluczowych parametrów wpływających aplikację preparatów herbicydowych. Ponadto z biologicznego punktu widzenia, zwilżalność powierzchni biologicznej powinna znacznie różnić się od ich błony komórkowej. Zatem poruszenie tego aspektu w kontekście związków o aktywności chwastobójczej wymaga także opatrzenia odpowiednią dyskusją.

Intencjonalnie wskazując celowość podjętych się badań, konieczne jest wyjaśnienie, dlaczego spośród innych czynników zewnętrznych skupiono się właśnie na temperaturze, która niewątpliwie wpływa na efektywność wykonywanych czynności opryskowych. Środki chwastobójcze swoją najwyższą skuteczność uzyskują w tzw. temp. optymalnej. Istnieje taka możliwość, że zbyt niskiej temperatury herbicyd nierównomiernie pokryje powierzchnie chwastów na polach uprawnych. Z drugiej strony w zbyt wysokiej, substancja aktywna chwastobójczo wcześniej odparuje niż przeniknie w głąb rośliny. W związku z tym znalezienie optymalnej temp. oprysku jest ważne szczególnie dla nowych związków o aktywności herbicydowej. Ponadto, warto wspomnieć, że do tej pory temat zwilżalności powierzchni liści w różnych warunkach temperaturowych był poruszony jedynie w odniesieniu do komercyjnych herbicydów. W kontekście HILs był omówiony po raz pierwszy w **publikacji P6**. Podążając dalej, istnieją głosy naukowców, które sugerują, że w wyniku zmian klimatycznych, istnieje konieczność perspektywicznego podejścia do problemu. Zatem racjonalnym rozwiązaniem jest badanie amfifilowych HILs w różnych warunkach temperaturowych. Każde podejście mające na celu zwiększenie świadomości aplikacyjnej jest bardzo ważne w kontekście ograniczenia możliwych strat w uprawach oraz skutecznego usunięcia chwastów na polach. Inną marginalizowaną w literaturze naukowej kwestią jest skupienie się na różnicach w zwilżalności między powierzchnią liści a ich błoną komórkową. Taki sposób działania umożliwia zobrazowanie stopnia przenikania związku o aktywności chwastobójczej. Według treści zawartych w **publikacji P6** jest to nowatorskie podejście do tematyki HILs.

W związku z powyższym uznano za zasadne przeprowadzenie odpowiednich analiz pozwalających na próbę udzielenia jednoznacznej odpowiedzi na poniższe pytania:

1. Jaka jest optymalna temperatura otoczenia, w której analizowane związki najlepiej zwilżają powierzchnię liści?
2. Jaka jest różnica między zwilżalnością powierzchni liści a ich błony komórkowej?

W celu zachowania spójności z wcześniej prezentowanymi publikacjami, także w przypadku i tych zsyntezowanych związków przeprowadzono analizę termiczną. Na jej podstawie podzielono związki na dwie grupy, tj. aktywne powierzchniowo ciecze jonowe (SAILS) oraz aktywne czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *surface-active Quaternary Ammonium Salts, surface-active QASs*). Postanowiono zastosować zaproponowane nazewnictwo pomimo obecności w strukturze związków anionu (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowego o właściwościach herbicydowych.

W Tabeli 6 zestawiono wartości parametrów opisujących aktywność powierzchniową związków z kationem amoniowym i anionem dikamby.

Tabela 6. Wartości parametrów aktywności powierzchniowej dla związków **55-60**

Nr. związku	CMC [mmol/dm ³]	pC ₂₀	γ _{CMC} [mN/m]	Π _{CMC} [mN/m]	Γ _{max} × 10 ⁶ [mol/m ²]	A _{min} × 10 ¹⁹ [m ²]	ΔG ⁰ _{ads} [kJ/mol]
55	13,49	2,71	34,5	38,3	4,95	3,35	-18,74
56	4,70	3,39	28,8	44,0	3,93	4,22	-24,12
57	0,13	4,86	28,0	44,8	4,52	3,67	-30,87
58	1,76	3,54	31,8	41,0	4,81	3,46	-23,88
59	1,48	3,66	35,9	36,9	2,98	5,57	-27,46
60	1,05	3,99	37,0	35,8	2,67	6,23	-30,00

Wartości CMC dla związków **55-57** mieszczą się w przedziale 0,13 do 13,49 mmol/dm³, a dla związków z **58-60** odpowiednio od 1,05 do 1,76 mmol/dm³. Ustalono, że wraz ze wzrostem hydrofobowości wynikającej z wydłużania długości łańcucha lub łącznika alkilowego wartości CMC maleją. Obserwacja ta dotyczy w szczególności związków **55-57**. Znacznie niższe wyniki uzyskano dla związków **58-60**. Może to być związane z symetryczną budową tej grupy związków, która sprzyja tworzeniu się micel i skutkuje niskimi wartościami CMC. Podobną sugestią zaobserwowali Saien i in. [182]. Co ciekawe, związek **58** wykazywał nawet 7-krotnie niższą CMC, a związek **59**, 3-krotnie niższą CMC w porównaniu do ich analogów. Jedynie związek **60** wykazywał skłonność do micelizacji 9-krotnie wyższej CMC niż związek **57**. Prawdopodobnie ma to związek z długością łącznika, która ma kluczowe znaczenie dla hydrofobowego charakteru odpowiedzialnego za odpychanie między dwiema hydrofilowymi grupami.

Ogólnie rzecz biorąc, wszystkie zsyntezowane związki wykazywały wyższą aktywność powierzchniową niż konwencjonalne ZPC o tej samej liczbie atomów węgla w co najmniej jednym łańcuchu alkilowym. Przy czym wartości CMC, **DDAC** i **DomphB** były wyższe tylko dla związków **55** i **56**. Niemniej jednak, w przypadku związków **C₁₀TAB** i **C₁₂TAB**, wartości CMC są znacznie wyższe niż dla wszystkich zsyntetyzowanych związków. Jak podkreśla Saien i in. [182] uzyskanie niższych wartości CMC dla badanych związków jest korzystne, ponieważ umożliwia ich stosowanie przy mniejszych ilościach odczynnika w porównaniu z konwencjonalnymi surfaktantami. Co więcej, taka sytuacja jest pożądana nie tylko z ekonomicznego punktu widzenia, ale także z perspektywy środowiskowej. Mniejsze zużycie odczynników pociąga za sobą niższe koszty, a także niweluje się ilość generowanych odpadów.

Biorąc pod uwagę powyższe aspekty i opierając się na danych zawartych w Tabeli 6, można sformułować pewnego rodzaju podsumowanie: tylko niewielka zmiana długości łańcucha alkilowego lub łącznika, liczby części amfifilowych i przeciwjonu może znacząco wpłynąć na zmniejszenie napięcia powierzchniowego i skłonności do micelizacji oraz ustalania równowagi hydrofilowo-hydrofobowej [25].

Wartości napięcia powierzchniowego przy CMC (γ_{CMC}) wahają się od 28,0 do 34,5 mN/m (związki **55-57**) i od 31,8 do 37,0 mN/m (związki **58-60**). Ponadto, na podstawie Rysunku 34 widać, że analizowane roztwory nie zawierały zanieczyszczeń, co z kolei umożliwia samoorganizację się cząsteczek amfifilowych bez zakłóceń czynników zewnętrznych. Co ciekawe, niższe wartości γ_{CMC} uzyskano dla związków **55-57** niż **58-60**. Można to tłumaczyć silniejszymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w amfifilach. Druga koncepcja dotyczy sposobu ułożenia cząsteczek związku na granicy międzyfazowej lub ich zachowania się w wodzie. Podobną tendencję zaobserwowano w **publikacji P2**, analizując pojedyncze związki i ich podwójne analogi strukturalne [133,188,189]. Wyjątkiem we wspomnianym trendzie był związek **55**.

Zgodnie z powszechną wiedzą, pC_{20} i Π_{CMC} to dwa parametry, które odzwierciedlają aktywność powierzchniową cząsteczek związku w roztworze wodnym [190]. Wartości parametru pC_{20} dla różnych związków są zgodne z trendem CMC. Z tego powodu wydłużenie łańcucha alkilowego lub łącznika alkilowego zwiększa zdolność do skutecznego obniżania napięcia powierzchniowego. Z kolei zgodnie z oczekiwaniami, wartości Π_{CMC} podążają w odwrotnej kolejności niż γ_{CMC} .

Wartości ΔG^0_{ads} podano w Tabeli 6, a wszystkie wartości dla związków były ujemne. Wskazuje to, że zjawisko adsorpcji zachodzi spontanicznie [191,192]. Niektórzy autorzy

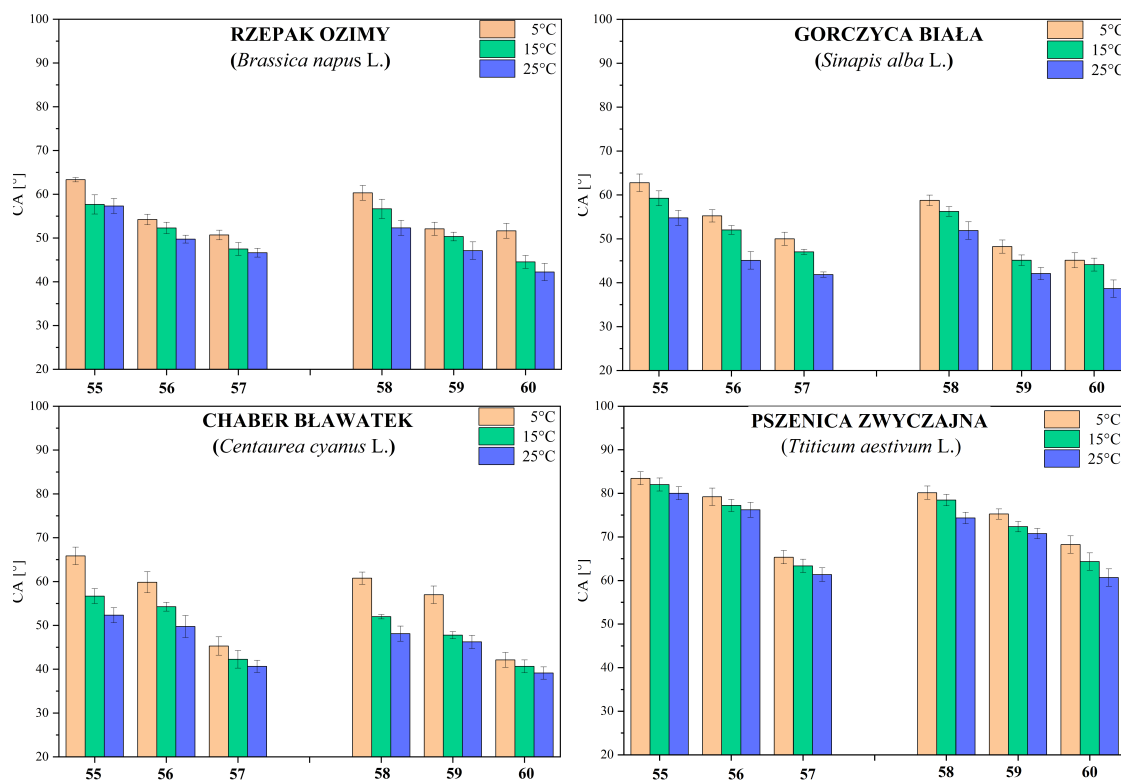
próbują znaleźć analogie między ΔG^0_{ads} a strukturą związków amfifilowych [164,193,194]. Dla kationowego środka powierzchniowo czynnego, takiego jak bromek etylooksadecylodiotktyloamoniowy, wartość ΔG^0_{ads} wynosi odpowiednio -23,7 kJ/mol [195], natomiast dla niejonowego środka powierzchniowo czynnego 2-[4-(2,4,4-trimetylopentan-2-yl)fenoksy]etanolu (Triton X-100) wartość ΔG^0_{ads} wynosi -46,2 kJ/mol [196]. Z przedstawionych powyżej danych jasno wynika, że dla etoksyłowanych alkoholi tłuszczowych energia adsorpcji jest bardziej ujemna niż dla kationowych amfifili, do których zaliczane są syntezowane związki.

Parametry Γ_{max} i A_{min} zostały skorelowane [197,198]. Wraz ze wzrostem wartości A_{min} , wartości Γ_{max} maleją, zgodnie z oczekiwaniami. Wang i in. [199] zasugerowali, że większa wartość maksymalnego stężenia nadmiaru powierzchniowego lub mniejsza wartość minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę na granicy faz powietrze/woda oznacza, że cząsteczki związków powierzchniowo czynnych na wspomnianej granicy faz są gęściej, a także ciasniej upakowane. Zatem wydłużenie łańcucha lub łącznika alkilowej zwiększa hydrofobowość związków, ponieważ więcej cząsteczek wykazuje tendencję do lokowania się do granicy faz powietrze/woda [200]. Jednakże związek **57** był wyjątkiem od powyższej reguły.

Badania zwilżalności powierzchni liści przeprowadzono w trzech różnych temperaturach, tj. 5, 15 i 25°C. Taki zakres podyktowany był warunkami termicznymi, zgodnie z którymi stosuje się preparat handlowy Dicash. Uzyskane wartości CA dla zestawiono na Rysunku 31.

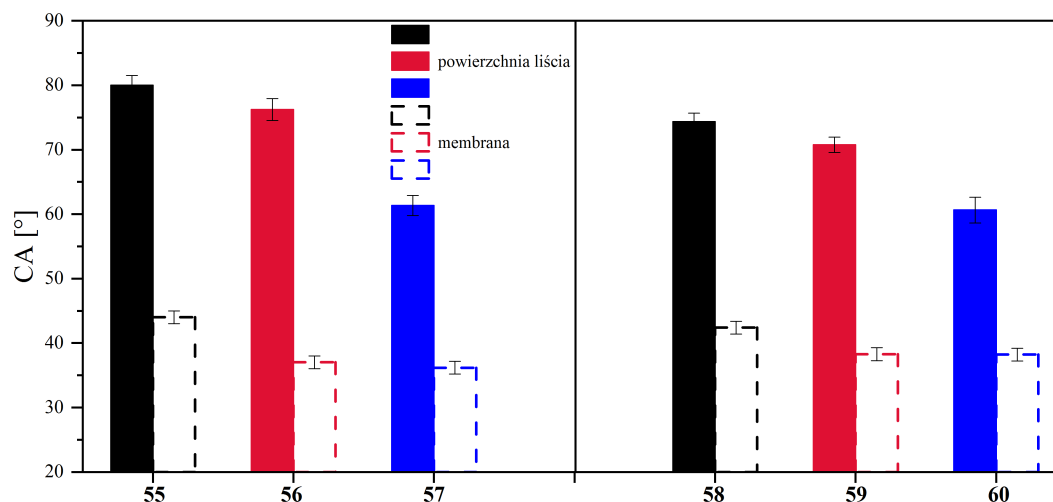
Na podstawie danych zawartych w suplemencie do **publikacji P6** oraz na Rysunku 31 można zaobserwować, że nie ma znaczących różnic w zwilżalności powierzchni biologicznych między związkami **55-57** i **58-60**. Ponadto stopień zwilżania analizowanych powierzchni można przedstawić w następującej kolejności: chaber (*Centaurea cyanus* L.) > gorczyca biała (*Sinapis alba* L.) > rzepak ozimy (*Brassica napus* L.), > pszenica zwyczajna (*Triticum aestivum* L.). W tym przypadku budowa morfologiczna liści wpływa na ich stopień hydrofobowości, co z kolei przekłada się na zwilżalność badanych powierzchni. Skupiając uwagę na wpływie temperatury na zwilżalność, uzyskano nieco niższe wartości CA w temp. 25°C niż 5°C. W literaturze taka tendencja jest znana [201,202]. Co więcej, interesującą zależność, która wpisuje się w powyższy trend, zaobserwowali Zhang i in. [96], którzy przeanalizowali wpływ temp. na zwilżalność powierzchni liści ryżu. Zasugerowali oni, że dla temp. 25°C wartości CA były najniższe, w konsekwencji przypisując temu zjawisku najlepszy efekt

rozprzeczania kropli po powierzchni liści. Niemniej jednak w maksymalna różnica w wartościach CA między 5°C a 25°C nie przekroczyła 21°. Jest to bardzo obiecujące, ponieważ pokazuje, że związki działają w podobny sposób niezależnie od warunków temperaturowych.



Rysunek 31. Zależność wartości CA od temperatury związków z pojedynczym centrum amfifilowym (55-57) oraz z podwójnym centrum amfifilowym (58-60) z anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym

Koncentrując się na samej morfologii powierzchni, podjęto próbę porównania wartości CA uzyskanych dla liści pszenicy zwyczajnej i przygotowanej monowarstwy, która strukturalnie imituje błonę komórkową liści pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum* L.), (Rysunek 32).



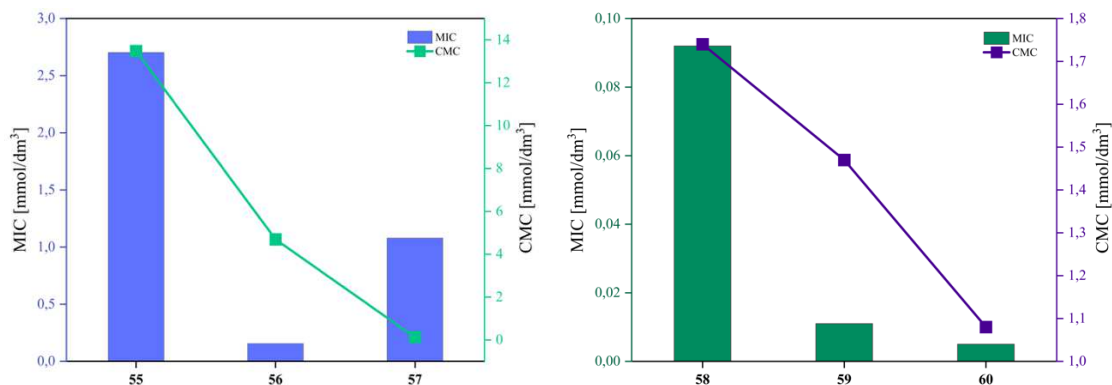
Rysunek 32. Porównanie zwilżalności powierzchni liści z ich preparowaną błoną komórkową

Jak pokazano na Rysunku 32, istnieje znacząca różnica w zwilżalności analizowanych powierzchni. Najmniejsza różnica w wartościach CA wynosiła do 30°, potwierdzając wpływ zjawiska morfologicznej struktury tych powierzchni. Ponadto, zgodnie z danymi zawartymi w literaturze [96,167,203], adaksjalna strona liścia zawiera kutykulę lub inne biologiczne elementy, które odgrywają dominującą rolę w zwilżalności. Zależność ta jest bardzo interesująca, ponieważ ilustruje, w jaki sposób kropla amfifilowych związków o działaniu chwastobójczym może zachowywać się po penetracji przez zewnętrzną część liścia. Z perspektywy prowadzonych badań w ramach **publikacji P6** zapewniono nowy wgląd w tematykę zwilżalności powierzchni biologicznych, co wydaje się być na tyle interesujące, że powinno być kontynuowane dalszych rozważaniach naukowych

Zsyntezowane związki poddano także analizie pod kątem aktywności biobójczej. Wykorzystano szereg mikroorganizmów zarówno bakterie Gram-dodatnie, Gram-ujemne oraz grzyby. Ponadto w badaniach zastosowano bakterię glebową *Pseudomonas putida*, ponieważ jest to dobrze znana bakteria glebowa wykorzystywana jako standardowy mikroorganizm do oceny ekotoksyczności środków chwastobójczych. Dodatkowo pozytywnie wpływa ona na rozwój zbóż przez wzgląd na swoje właściwości tj.: synteza fitohormonów, solubilizacja składników odżywczych i doskonała zdolność kolonizacji korzeni [204]. Podsumowując, kluczem przeprowadzonych badań mikrobiologicznych było sprawdzenie czy zsyntezowane związki będą w stanie działać w sposób selektywny tzn. hamować rozwój mikroorganizmów chorobotwórczych przy jednoczesnym braku negatywnego wpływu na bakterie glebowe.

W toku badań udowodniono, że związki **58-60** wykazują znacznie wyższą aktywność wobec badanych szczepów mikroorganizmów niż związki **55-57**. Najwyższą aktywność nie tylko w tej grupie wykazuje związek **60**, ale również wyższą niż surfaktanty komercyjne DDAC lub BAC. Dodatkowo wykazano, że z powodzeniem można wyeliminować bakterie Gram-dodatnie nie powodując przy tym niekorzystnych rezultatów wobec bakterii glebowej *Pseudomonas putida*. W przypadku bakterii Gram-ujemnych takiego wniosku nie można sformułować.

W intencji lepszego zrozumienia aktywności biologicznej badanych związków, postanowiono skorelować ich aktywność przeciwdrobnoustrojową z właściwościami powierzchni. W tym celu zdecydowano się porównać tylko wartości MIC (dla Gram-ujemnych bakterii chorobotwórczych, ECO) z wartościami CMC uzyskanymi dla wszystkich związków. Wyniki te przedstawiono na Rysunku 33.



Rysunek 33. Korelacja wartości MIC i CMC dla (a) związków **55-57** i (b) **58-60** z anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym

Biorąc pod uwagę wartości MIC i CMC, zauważono interesujący trend dla związków **58-60** wraz ze wzrostem długości łącznika alkilowego, zarówno MIC, jak i CMC malały. Tendencję tą zaobserwowano dla wszystkich Gram-ujemnych bakterii chorobotwórczych. Jednak dla pozostałych mikroorganizmów nie można było sformułować wyraźnej zależności. W przypadku związków **55-57** zaobserwowano paraboliczną zależność aktywności biologicznej od wartości CMC i wydłużenia łańcucha alkilowego, co jest zgodne z Należy zauważyć, że trend ten stwierdzono dla Gram-ujemnych bakterii chorobotwórczych i mikroorganizmów glebowych. Optymalną aktywność przeciwdrobnoustrojową odnotowano dla związku **57**, który wykazywał najlepsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe, przy jednocześnie podobnej skłonności do micelizacji jak środki powierzchniowo czynne.

Podsumowując, zdołano odpowiedzieć na pytania, które zostały postawione w kontekście powyższych rozważań:

1. Wartości kąta zwilżania (CA) mierzone w temperaturze między 5 a 25°C nie przekroczyły 21°. Jest to zachęcająca obserwacja, wskazująca, że związki wykazują tożsame zachowanie niezależnie od zmian temperatury.
2. Związki **57** i **60** są najlepszymi potencjalnymi środkami zwilżającymi powierzchnie liści. Sugerują to niskie wartości CA w całym spektrum temperatur.
3. Wyraźna różnica w zwilżalności między dwiema różnymi warstwami powierzchni liści potwierdza znaczny wpływ budowy morfologicznej układu biologicznego na jego stopień zwilżania.
4. Aktywność powierzchniowa badanych związków przejawia się we wzroście tendencji do micelizacji wraz z wydłużeniem odpowiednio łącznika lub łańcucha alkilowego. Ponadto związki wykazują tendencję do obniżania napięcia powierzchniowego do 28,0-37,0 mN/m, zachowując się jak kationowe ZPC.
5. Sporządzona zależność między MIC i CMC potwierdza, że CMC jest wskaźnikiem hydrofobowości, który można wykorzystać do kontroli drobnoustrojów. Stopień, w jakim otrzymane związki są podatne na micelizację, prawdopodobnie ogranicza szybkość dyfuzji do powierzchni drobnoustrojów i zdolność do permeabilizacji błony komórkowej.

5.2. Charakterystyka cieczy jonowych o aktywności przeciwdrobnoustrojowej

Publikacje P2 oraz **P5** skupiają się na zbadaniu właściwości powierzchniowych związków, aby w następstwie skorelować je z ich aktywnością przeciwdrobnoustrojową. Ponadto warto zaznaczyć, że związki zostały poddane analizie termicznej, w konsekwencji podczas interpretacji posługiwano się terminem aktywne powierzchniowo ciecze jonowe oraz aktywne powierzchniowo czwartorzędowe sole. Ze względu na amfifilowość związków, punktem wyjścia było wyznaczenie zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia danego związku w ten sam sposób jak opisano to we wcześniejszym rozdziale poświęconym ILs o właściwościach herbicydowych. Natomiast synteza omawianych związków przebiegała zgodnie z Rysunkiem 15.

5.2.1. Związki z kationem imidazoliowym oraz bisimidazoliowym

W **publikacji P2** postanowiono podjąć tematykę imidazoliowych SAILs. Funkcjonalizacja badanych związków opierała się na modyfikacji łańcuchów alkilowych. Wprowadzenie grup hydroksylowych, fenyłowych, glikozynowych i estrowych może powodować zmniejszenie napięcia powierzchniowego i wpływać na lepszą aktywność przeciwbakteryjną lub łatwą biodegradowalność [131,205–208]. Co więcej, szybkość migracji kationowych związków powierzchniowo czynnych, do których zalicza się SAILs, do ściany komórkowej wzrasta wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego. Tak więc, z biologicznego punktu widzenia, im więcej atomów węgla w łańcuchu alkilowym SAIL, tym łatwiej jest w rzeczywistości cząsteczce przeniknąć do polarnego obszaru błony biologicznej, powodując jej uszkodzenie, a w konsekwencji do śmierć całej komórki [209]. Wykazano, że SAILs z długimi łańcuchami alkilowymi mogą być skutecznie wykorzystywane do zwalczania drobnoustrojów [206,207,210].

W związku z zaprezentowanymi informacjami postanowiono zaprojektować takie związki, które mogłyby być potencjalnie wykorzystane w medycynie, a poniżej postawione pytania służyły wyjaśnieniu tego aspektu:

- 1 Jaka jest optymalna długość łańcucha alkilowego, przy której związek byłby aktywny powierzchniowo i przeciwdrobnoustrojowo?
- 2 Czy ilość centrów hydrofilowo-hydrofobowych SAILs w sposób kluczowy wpływa na aktywność mikrobiologiczną?
- 3 Czy zastąpienie opisanych w literaturze imidazoliowych związków nową propozycją SAILs jest dobrym rozwiązaniem pod względem potencjalnej aplikacji?

Początkowym punktem rozważań było wyznaczenie zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia, co szczegółowo przedstawiono w **publikacji P2**. Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego wykorzystano do scharakteryzowania zjawisk międzyfazowych, w tym oceny adsorpcji na granicy powietrze-woda lub asocjacji SAILs w wodzie. Wyznaczono kilka parametrów określających aktywność powierzchniową pojedynczych i podwójnych SAILs, których wartości zestawiono w Tabeli 7.

Podobnie jak w przypadku typowych kationowych surfaktantów, wartości CMC obliczone dla SAILs znacznie maleją wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu

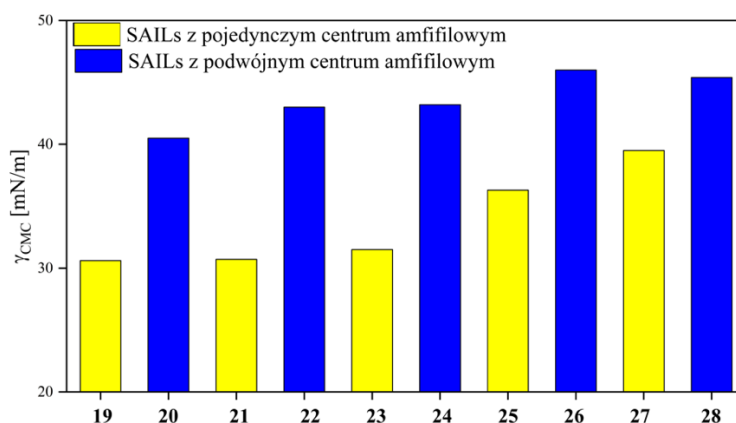
alkilowym (Tabela 7). Powszechnie wiadomo, że wydłużenie łańcucha alkilowego w pojedynczych SAILS skutkuje niższymi wartościami CMC [183,210].

Tabela 7. Zestawienie parametrów aktywności powierzchniowej dla związków (19-29)

Nr związku	CMC [mmol/dm ³]	pC ₂₀	γ_{CMC} [mN/m]	CA [°]	$\Gamma_{\text{max}} \times 10^6$ [mol/m ²]	$A_{\text{min}} \times 10^{19}$ [m ²]	ΔG^0_{ads} [kJ/mol]
POJEDYNCZE SAILS							
19	46,00	2,48	30,6	62,4	3,97	4,19	-19,2
20	2,92	3,33	30,7	54,0	4,86	3,41	-22,5
21	2,65	3,34	31,5	53,0	4,87	3,40	-22,2
22	1,46	3,35	36,3	60,5	5,29	3,14	-21,9
23	0,56	3,80	39,5	58,7	6,19	2,68	-23,7
PODWÓJNE SAILS							
24	24,68	2,35	40,5	66,0	2,23	7,45	-22,6
25	7,00	2,88	43,0	70,4	2,25	7,39	-25,1
26	5,68	2,93	43,2	63,8	3,08	5,40	-22,5
27	0,70	3,56	46,0	70,6	3,55	4,65	-19,7
28	0,52	3,70	45,4	68,6	3,56	4,66	-25,9

W przypadku podwójnych SAILS, zwiększanie ilości atomów węgla w łączniku skutkowało również spadkiem wartości CMC. Uważa się, że prawdopodobnie spowodowane jest to występowaniem większego odpychania pomiędzy częścią hydrofobową związku a fazą wodną [211]. Napięcie powierzchniowe roztworów wodnych (γ_{CMC}) wszystkich analizowanych SAILS zmniejszyło się z wartości charakterystycznej dla czystej wody (równej 72,8 mN/m, przy 25°C) do minimum znajdującego się w zakresie od 30,6 do 39,5 mN/m (dla pojedynczych SAILS) oraz 40,5 i 45,4 mN/m (dla podwójnych SAILS).

Rysunek 34 ilustruje wartości napięcia powierzchniowego analizowanych związków.



Rysunek 34. Zestawienie zależności napięcia powierzchniowego przy CMC od długości części hydrofobowej związków (19-28)

Wartości γ_{CMC} są najniższe dla pojedynczych SAILS z siedmioma atomami węgla w podstawniku alkilowym [212]. W przypadku wyżej wymienionych związków podobną tendencję obserwuje się dla ich podwójnych SAILS. Dodatkowo, na Rysunku 34 można zauważyć, że napięcie powierzchniowe przy CMC jest znacznie wyższe dla podwójnych niż dla pojedynczych SAILS [188]. Zgodnie z oczekiwaniami, następuje stopniowy wzrost wartości pC_{20} wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego. Ponadto, im wyższa wartość pC_{20} , tym większa skuteczność związków w zmniejszaniu napięcia powierzchniowego roztworu wodnego. Skupiając się na tym, co wynika z danych przedstawionych w Tabeli 7, zależność ta jest obserwowana dla analizowanych SAILS. W wyniku obliczeń parametru ΔG_{ads}^0 otrzymano wartości ujemne. Dlatego proces adsorpcji dla wszystkich badanych SAILS był spontaniczny. Jest to ten sam efekt, który dostrzega się dla innych związków przejawiających cechy kationowych surfaktantów [54,213]. Ponadto, w oparciu o wartości przedstawione w Tabeli 7, postuluje się, że liczba grup hydrofilowych odgrywa ważną rolę w interpretacji wartości parametrów Γ_{max} i A_{min} . Na przykład, wartości A_{min} dla pojedynczych SAILS zmniejszyły się, podczas gdy zaobserwowano odwrotny trend dla Γ_{max} . Z kolei dla analizowanych podwójnych SAILS zwiększenie liczby podstawionych grup alkilowych w łączniku skutkuje znacznym obniżeniem wartości A_{min} , czemu towarzyszy spadek wartości Γ_{max} . Zakłada się istnienie pewnego rodzaju elastyczności łańcuchów alkilowych i łącznika, a także ułożenie grup polarnych badanych podwójnych SAILS, co domniemywa się, że ma wpływ na ich zdolność do zajmowania miejsca na granicy międzyfazowej powietrze-woda [214]. Stąd, lokalne uporządkowanie i ułożenie w podwójnych i pojedynczych imidazoliowych związkach jest interesującym zagadnieniem, które powinno być kontynuowane w dalszych badaniach.

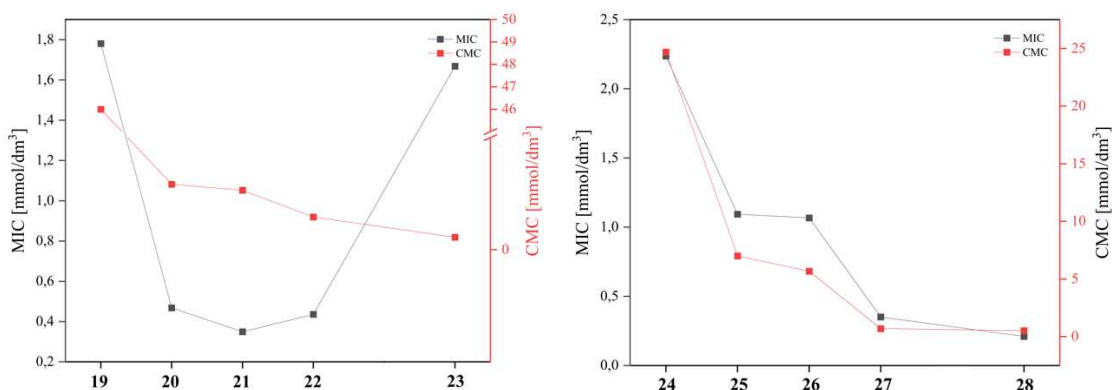
Zsyntezowane imidazoliowe SAILS zbadano pod kątem ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej. Analizy wykonano dla kilku szczepów zarówno bakterii oraz grzybów tj. *Staphylococcus aureus* (SAU) ATCC 25213, *Pseudomonas aeruginosa* (PAE) ATCC 27853, *Klebsiella pneumoniae* (KPN) ATCC 700603, *Escherichia coli* (ECO) ATCC 25922, *Enterococcus faecalis* (EFA) ATCC 29212 and *Candida albicans* (CAL) ATCC 90028. Metodę oraz szczegółową interpretację otrzymanych wyników opisano w **publikacji P2**, w której aktywność przeciwdrobnoustrojową wyrażano w postaci wartości minimalnego stężenia hamującego rozwój organizmów (ang. *Minimal Inhibitory Concentration*, MIC). Niemniej jednak warto podkreślić kilka istotnych

informacji, które są ważne w dalszej perspektywie interpretacji potencjału zsyntezowanych związków.

Dla pojedynczych SAILs, aktywność przeciwdrobnoustrojowa wobec każdego z analizowanych szczepów wzrasta wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu. Natomiast zaobserwowano kilka odstępstw od postawionej powyżej tezie. Generalnie w przypadku szczepów bakterii G-ujemnych aktywność mikrobiologiczna jest najwyższa dla związku z podstawnikiem dodecyłowym. Z kolei działanie zwalczające szczepy bakterii G-dodatnich i grzybów *Candida* jest wyższe niż wobec bakterii G-ujemnych. Również dla podwójnych SAILs aktywność przeciwdrobnoustrojowa zwiększa się wraz ze wzrostem hydrofobowości związków. Ponadto ogólna aktywność tej grupy SAILs przeciwko bakteriom G-dodatnim i grzybom *Candida* była wyższa niż przeciwko G-ujemnym. Co więcej porównując właściwości przeciwdrobnoustrojowe zsyntezowanych imidazoliowych związków z substancjami referencyjnymi tj. powszechnie stosowanymi w dezynfekcji i antyseptyce chlorkiem didecyłodimetyloamoniowym (DDAC) i chlorkiem benzalkoniowym (BAC) wnioskuje się, że pojedyncze SAILs z podstawnikiem decylowym i dodecyłowym działają lepiej niż powszechnie stosowanych standardów. Natomiast dla podwójnych SAILs zawierających do dziesięciu atomów węgla w łączniku zwalczanie mikroorganizmów jest porównywalna do standardowych związków BAC i DDAC.

Powszechnie przyjmuje się, że kationowe ILs o aktywności powierzchniowej wykazują działanie patogenne przeciwko mikroorganizmom, w szczególności bakteriom i grzybom [136]. Biobójcze działanie wobec bakterii może zależeć od hydrofobowości i właściwości amfifilowych związków. Struktura SAILs w konsekwencji wpływa na dwa równie ważne aspekty na oddziaływania elektrostatyczne ze ścianą komórkową bakterii, a także oddziaływania hydrofobowe z błoną komórkową [136,215,216]. Na podstawie powyższych wyjaśnień uzasadnione jest przeprowadzenie korelacji pomiędzy aktywnością przeciwdrobnoustrojową i powierzchniową badanych SAILs. Co więcej, optymalny efekt biologiczny przy określonej długości łańcucha alkilowego można przypisać kombinacji parametrów fizykochemicznych, w tym CMC. Należy zauważyć, że jednostkowe wyniki wartości MIC, prezentowane w **publikacji P2**, występują w stężeniach zarówno poniżej, jak i powyżej CMC (Tabela 7) badanych SAILs w wodzie, a zatem można stwierdzić, że monomery i agregaty IL są gatunkami, które oddziałują z komórkami. Aby lepiej zobrazować korelację aktywności przeciwdrobnoustrojowej

i powierzchniowej tych związków, przedstawiono średnie wartości MIC dla 6 wykorzystanych mikroorganizmów, a wyniki te przedstawiono na Rysunku 35.



Rysunek 35. Zależność między wartościami MIC i CMC dla wybranych związków

Na podstawie stwierdzono w przybliżeniu liniową zależność między skutecznością jako środków przeciwdrobnoustrojowych a CMC dla podwójnych SAILs. Jednak dla wspomnianych związków nie można było zaobserwować efektu *cut-off*. Najprawdopodobniej efekt jest widoczny dla homologów tej grupy związków, w łącznikach których występuje więcej atomów węgla aniżeli 12. Taką samą sugestią zauważyli i opisali w literaturze Caillier i in. [217] oraz Balgavý i in. [218]. W przypadku pojedynczych SAIL obserwuje się charakterystyczną paraboliczną zależność, co więcej optymalną aktywność biostatyczną stwierdzono dla SAILs z podstawnikiem nonanowym. Związek ten wykazywał najlepsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe i podobną tendencję do procesu micelizacji jak kationowe środki powierzchniowo czynne.

W ramach przedstawionych w tym podrozdziale wyników udało się osiągnąć następujące cele.

- 1 Z sukcesem zaprojektowano serię pojedynczych i podwójnych SAILs, których aktywność powierzchniowa jest porównywalna do konwencjonalnych surfaktantów.
- 2 Potwierdzono, że kluczowa siła napędowa micelizacji badanych pojedynczych i podwójnych SAILs jest związana z tworzącymi się oddziaływaniami na granicy międzyfazowej, a długość hydrofobowego łącznika czy podstawnika alkilowego, pozwala na kontrolowanie właściwości powierzchniowych oraz przeciwdrobnoustrojowych związków.

- 3 W przypadku podwójnych SAILs, krótkie podstawniki alkilowe są mniej skuteczne wobec mikrobów. Natomiast długie łańcuchy wykazują lepszą aktywność przeciwdrobnoustrojową, przy czym związek **21** z homologicznej serii jest najbardziej aktywnym biologicznie.
- 4 Aktywność przeciwdrobnoustrojowa związków **19-23** jest porównywalna do standardowych związków BAC i DDAC. Z kolei związki **27** i **29** wykazują wyższą aktywność biobójczą niż wymienione standardy.

5.2.2. Związki z kationem amoniowym na bazie kwasu kaprylowego

Przedmiotem badań w publikacji **P5** były czwartorzędowe sole amoniowe oraz ciecze jonowe o właściwościach powierzchniowych (związki **41-54**). Taki podział analizowanych związków wynika z ich temperatury topnienia (ang. *melting point temperature*, T_m). Ponadto podążając za nurtem syntezy związków bazujących na naturalnych składnikach, postanowiono skupić się na serii esterquatów i amidquatów opartych na kwasie kaprylowym. Zaprojektowanie takich związków jest zasadne, ponieważ zgodnie ze stanem wiedzy kwas kaprylowy wykazuje silne właściwości przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze. Zgodnie z przeprowadzonymi na tym etapie badaniami amidquaty zaliczono do SAILs, natomiast esterquaty do QASs. Powyższe argumenty niewątpliwie przyczyniły się do postawienia zamierzeń badawczych:

- 1 Postanowiono zbadać wpływ grupy funkcyjnej oraz wydłużenia łańcucha alkilowego, które mogą determinować przebieg micelizacji i analogicznie adsorpcji na granicy faz powietrze/woda, a także wpływać na agregacje na powierzchni.
- 2 Oceniono możliwość zastosowania nowych związków jako wielofunkcyjnych, tj. takich, które mogłyby potencjalnie zastąpić konwencjonalne związki stosowane jako środki dezynfekujące, pieniące i powierzchniowo czynne.
- 3 Obecnie niektórzy badacze zainteresowani są opracowaniem esterquatów jako potencjalnych związków spełniających zasady zielonej chemii, ale tylko ograniczona liczba prac koncentruje się na amidquatach. Dlatego w ramach tej publikacji szeroko zbadano obie te grupy, by wypełnić lukę w literaturze.

W **publikacji P5** przedstawiono zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia związków **41-54**. W oparciu o powyższe wyniki wyznaczono wartości parametrów związanych z aktywnością powierzchniową badanych związków (Tabela 8).

Napięcie powierzchniowe przy CMC (γ_{CMC}) analizowanych SAILs i QASs obniżyło się z wartości charakterystycznej dla wody w 25°C (72,8 mN/m) do minimum w zakresie od 24,2 do 30,9 mN/m (SAILs) i od 23,4 do 29,7 mN/m (QASs), przy którym nastąpiło plateau. Warto zauważyć, że różnica między najniższą i najwyższą wartością γ_{CMC} wynosiła prawie 7 mN/m. W tej sytuacji efekt wyższych wartości γ_{CMC} dla długołańcuchowych homologów może być związany z temperaturami topnienia amidquatów i esterquatów. Jak opisał Rosen [54] wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego, temperatura topnienia związków o aktywności powierzchniowej powinna wzrastać, prowadząc do tendencji do tworzenia faz ciekłokrystalicznych w roztworze. Co prawda, w naszym badaniu wartość T_m jest wyższa dla związków **53** i **54** niż dla innych esterquatów, które wykazują T_m na podobnym poziomie. Natomiast dla związku **47** wartość T_m jest najwyższa. W przypadku związku **46** trend jest wyraźnie nieobserwowalny. Być może w przypadku tej SAIL, pomimo długiego łańcucha alkilowego w kationie, ma mniejszą tendencję do tworzenia faz ciekłokrystalicznych w roztworze; alternatywnie, efekt wynika z tworzenia dodatkowych oddziaływań, jak sugeruje literatura [54].

Tabela 8. Zestawienie właściwości powierzchniowych amidquatów i esterquatów

Nr związku	CMC [mmol/dm ³]	pC ₂₀	γ_{CMC} [mN/m]	CA [°]	ΔG_{ads}^0 [kJ/mol]	
AMIDQUATY						
SAILs	41	20,00	2,93	25,4	29,71	-23,60
	42	8,51	3,24	24,4	28,57	-24,00
	43	3,98	3,52	24,3	24,88	-24,42
	44	2,41	4,00	24,2	26,44	-28,44
	45	0,88	4,25	24,5	24,48	-28,23
	46	0,17	4,96	26,8	33,96	-29,08
	47	0,03	5,36	30,9	57,10	-28,30
ESTERQUATY						
QASs	48	7,71	3,28	25,0	19,05	-22,99
	49	4,52	3,68	23,5	17,22	-26,07
	50	2,35	3,91	23,8	20,48	-28,94
	51	0,96	4,23	23,4	18,61	-28,76
	52	0,45	4,83	24,5	23,03	-30,71
	53	0,08	5,26	29,0	32,61	-31,31
	54	0,04	5,07	29,7	50,28	-29,33
	BAC	4,29	3,23	36,5	67,90	-27,03
DDAC	1,69 ~2,00 ^a	4,13	27,1	41,03	-32,31	
DomphB	1,78 ^b		36,5 ^b			
C₁₀TAB	67,00 ^c		40,0 ^c			
C₁₂TAB	15,00 ^c		33,2 – 39,0 ^c			
C₁₄TAB	4,08 ^d		37,9 – 38,1 ^f			
C₁₆TAB	0,97 – 1,00 ^e		41,0 ^g			

BAC – chlorek benzalkoniowy,
DDAC – chlorek didecyldimetyloamoniowy,
DomphB – bromek domifenu,
C₁₀TAB – bromek decylotrimetyloamoniowy,
C₁₂TAB – bromek dodecylotrimetyloamoniowy,
C₁₄TAB – bromek tetradecylotrimetyloamoniowy,

C₁₆TAB – bromek heksadecylotrimetyloamoniowy.

Dokładność wartości CA ± 0.6°.

Dane literaturowe, na które powołano się ^a [152], ^b [219], ^c [220], ^d [221], ^e [222], ^f [223], ^g [224].

Dane przedstawione w Tabeli 8 wyraźnie potwierdzają, że amidquaty i esterquaty wykazują doskonałą aktywność powierzchniową. Należy jednak podkreślić, że ważnym aspektem jest struktura badanych związków. Esterquaty zawierają dwa atomy tlenu, które prawdopodobnie sprzyjały powstawaniu oddziaływań pomiędzy cząsteczkami związku a rozpuszczalnikiem. Innymi słowy, esterquaty wykazywały lepszą zdolność do micelizacji przy stosunkowo niskich stężeniach. Niewątpliwie zjawisko to znajduje odzwierciedlenie w wartościach parametrów opisujących aktywność powierzchniową. Powyższe stwierdzenie oparte jest na uzyskanych wartościach CMC. Równanie Klevensa jest następujące:

$$\log CMC = A - Bx, \quad (2)$$

w którym A i B są parametrami stałymi dla danej serii homologicznej w stałej temperaturze. A odpowiada za udział głowy polarnej w tworzeniu miceli;

B jest związane ze średnim wkładem w tworzenie miceli każdej dodatkowej grupy metylenowej w łańcuchu hydrofobowym [162,209].

W oparciu o empiryczne równanie Klevensa, zmiana wartości CMC zależy od długości łańcucha alkilowego [225]. Aby sprawdzić powyższe założenie, wyznaczono zależność Klevensa dla zsyntetyzowanych amidquatów i esterquatów.

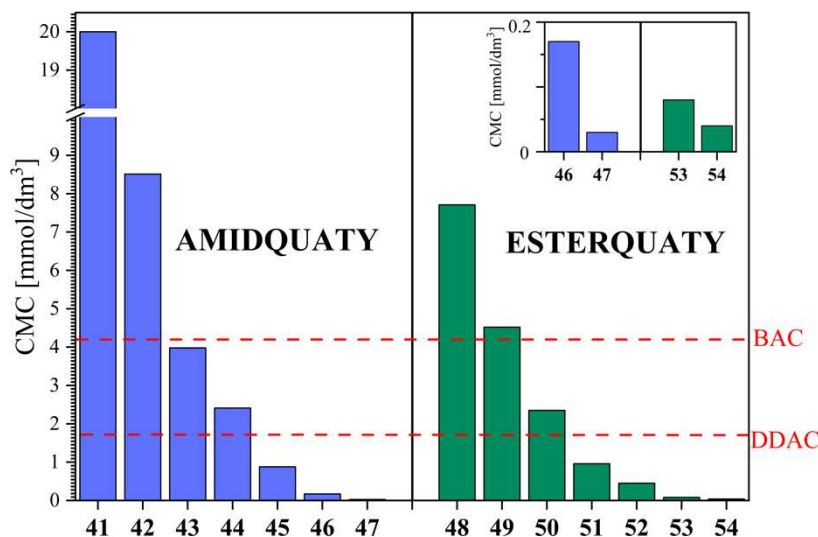
$$\log CMC_{amidquaty} = -0.3481x + 1.1055 \quad (3)$$

$$\log CMC_{esterquaty} = -0.3104x + 0.4032 \quad (4)$$

Obie serie mają nachylenie mniejsze niż -0,35, co jest podobne do estrowych lub amidowych funkcjonalizowanych związków powierzchniowo czynnych (nachylenie około -0,40) [209]. Co więcej, konwencjonalne związki amfifilowe tworzą prawie równoległe wykresy (nachylenie około -0,30) [162,209,221]. W przeciwieństwie do tego, w przypadku amidquatów lub esterquatów nachylenie może być bardziej strome niż równoległe, co odnotowano na przykład w przypadku czwartorzędowych soli amoniowych l-feniloalaniny opartych na wiązaniach estrowych [226].

Dla wszystkich związków, wartości CMC zmniejszają się wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego (Rysunek 36), co wskazuje, że istnieje ścisła korelacja między CMC a łańcuchem hydrofobowym związków powierzchniowo czynnych. Podsumowując, im dłuższy łańcuch alkilowy, tym niższa wartość CMC [227]. Powyższa dyskusja koncentrowała się na wydłużeniu łańcucha alkilowego i jego wpływie na proces

micelizacji. Niemniej jednak, pod względem struktury, badane związki zawierają dwa podstawniki związane po obu stronach dodatnio naładowanego azotu. Na podstawie Tabeli 8, najwyższe wartości CMC odnotowano w sytuacji, gdy w strukturę kationu amfifilowego wbudowano najmniejszą liczbę atomów węgla (20,00 mmol/dm³ dla związku 41). Z kolei najniższe wartości CMC (0,03 mmol/dm³ dla związku 47 i 0,04 mmol/dm³ dla związku 54) uzyskano dla SAILs i QASs zawierających największą liczbę atomów węgla w podstawnikach. Biorąc pod uwagę stosunek liczby atomów węgla między dwoma podstawnikami (grupy funkcjonalizowane amidowo lub estrowo wbudowane w jeden podstawnik i drugi oparty na łańcuchu alkilowym), trudno jest znaleźć uniwersalną tendencję; jednak dla związków, w których różnica atomów węgla między podstawnikami wynosi 4 lub więcej, wartość CMC ogólnie dramatycznie spadła dla tych SAILs i QASs.



Rysunek 36. Krytyczne stężenie miceli (CMC) a wydłużenie łańcucha alkilowego amidquatów i esterquatów oraz porównanie wartości CMC z innymi komercyjnymi surfaktantami

Zgodnie z Baltazar i in. [189] i naszą sugestią, biorąc pod uwagę całkowitą liczbę atomów węgla po obu stronach dodatnio naładowanego azotu, jasne jest, że asymetryczne podstawienie długich podstawników alkilowych prowadzi do łatwiejszej micelizacji przy niższych wartościach CMC. Z drugiej strony, wartości CMC nie można dokładnie oszacować na podstawie całkowitej liczby atomów węgla w obu podstawnikach; w porównaniu z wynikami wartości CMC, wartości CMC mogą wykazywać bardziej niezależny niż kooperacyjny efekt [189].

Ponadto, aktywność powierzchniowa badanych amidquatów i esterquatów została porównana z konwencjonalnie dostępnymi kationowymi środkami powierzchniowo czynnymi i powszechnie stosowanymi biocydami, tj. DDAC, na który powoływano się już wcześniej i chlorkiem benzalkoniowym (BAC). Dodatkowo, w niniejszej pracy zestawiliśmy kationowe związki amfifilowe, takie jak bromek domifenu (DomphB) i homologiczną serię bromków alkilotrimetyloamoniowych, a mianowicie C₁₀TAB, C₁₂TAB, C₁₄TAB i C₁₆TAB, które są powszechnie stosowane w przemyśle i mają podobną strukturę do badanych SAILS i QASs.

Jak pokazano na Rysunku 36, niektóre SAIL i QASs wykazują lepsze właściwości powierzchniowe niż DDAC i BAC. Z pewnością ma na to wpływ amfifilowa struktura syntetyzowanych związków, zwłaszcza długość łańcucha hydrofobowego. BAC zawiera tylko jeden długi podstawnik alkilowy, podczas gdy struktura DDAC obejmuje dwa podstawniki zawierające 10 atomów węgla. W rezultacie wartości CMC analizowanych SAIL i powierzchniowo czynnych QAS były wyższe niż BAC, ale tylko dla bromków **41**, **42**, **48** i **49**. Po porównaniu wartości CMC dla DDAC ze zsyntetyzowanymi związkami zauważono, że wartości CMC były wyższe od **41** do **44** dla amidquatów i tylko od **48** do **50** dla esterquatów.

Interesujące jest porównanie amidquatów i esterquatów z serią czwartorzędowych bromków amoniowych wymienionych powyżej. Dodatkowo, dane literaturowe [209,228] opisują ocenę pomiędzy konwencjonalnymi środkami powierzchniowo czynnymi z łańcuchami alkilowymi i związkami z grupami estrowymi lub amidowymi w łańcuchu bocznym. Na podstawie uzyskanych wyników oraz w oparciu o badania Kapitanova i in. [209], grupy estrowe lub amidowe w łańcuchu bocznym wpływają na polarność, która jest stosunkowo wyższa niż w przypadku łańcuchów alkilowych. Wynika to z wewnątrzcząsteczkowego wiązania -H między wodą a QAS (ester- lub amidquat). Jak omówiono powyżej, obecność ugrupowań amidowych lub estrowych ma znaczący wpływ na micelizację i analogiczny wpływ na adsorpcję na granicy faz powietrze/woda.

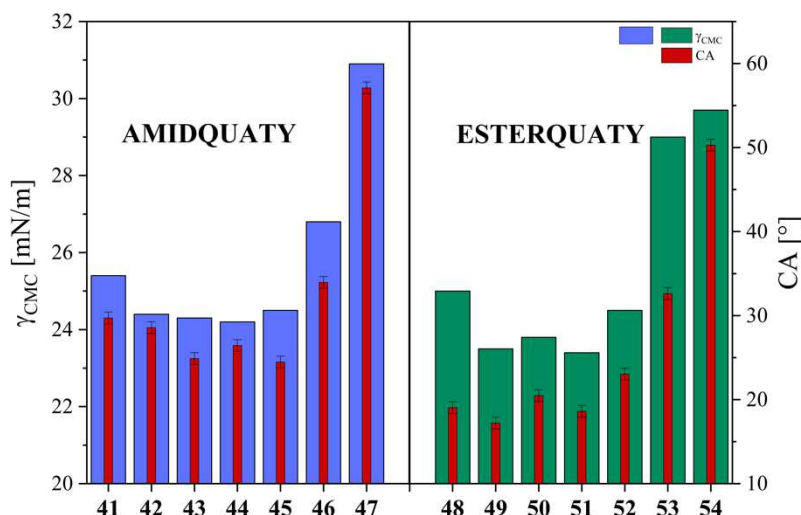
Innym aspektem wartym rozważenia jest obecność pierścienia aromatycznego jako podstawnika. W świetle obszernej literatury związki z kationami aromatycznymi lub pierścieniami aromatycznymi jako podstawnikami wykazują wyższą aktywność powierzchniową niż konwencjonalne czwartorzędowe surfaktanty amoniowe. Wynika to ze zdelokalizowanego ładunku kationu amfifilowego, który osłabia odpychanie elektrostatyczne między naładowanymi grupami głównymi i sprzyja procesowi agregacji

[25]. Co prawda zsyntezowane esterquaty i amidquaty nie zawierały ugrupowań aromatycznych. Cenne jest jednak porównanie aktywności powierzchniowej DomphB ze związkami **45** i **52**, ponieważ związki te zawierają jeden długi podstawnik alkilowy o tej samej liczbie atomów węgla. Pomimo obecności hydrofobowej grupy 2-fenoksyetylowej w grupie głównej komercyjnego surfaktantu, jego tendencja do adsorpcji na granicy faz powietrze/woda maleje. Najprawdopodobniej dzieje się tak dlatego, że nieporęczna amfifilowa grupa główna zapobiega interakcji wody z atomem N⁺. W konsekwencji, wartości CMC DomphB były wyższe niż dla związków **45** i **52**, co potwierdza powyższy wniosek.

Ogólnie, wartości wydajności adsorpcji (pC_{20}), jak widać w Tabeli 8, wzrastały wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym (**54** jest wyjątkiem). Co więcej, Rosen [54] zasugerował, że wartości pC_{20} często rosną liniowo wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego, odzwierciedlając ujemną energię swobodną wynikającą z adsorpcji grupy metylenowej na tych interfejsach. W przypadku amfifili kationowych, gdy długość łańcucha alkilowego wzrasta o dwa dodatkowe atomy węgla, wartości pC_{20} wzrastają o 0,56-0,60 dla adsorpcji na granicy faz woda-powietrze. W przypadku badanych SAIL i QAS dodanie dwóch dodatkowych atomów węgla do łańcucha alkilowego wydaje się generalnie zwiększać o nie więcej niż 0,76 (wyjątek zaobserwowano dla **50** i **52**, w których różnica między wartościami pC_{20} wynosiła 0,92), co wskazuje, że stężenie powierzchniowe, które jest bliskie wartości nasycenia, można osiągnąć przy około 40% stężenia związku w fazie objętościowej [54]. Wartości ΔG_{ads}^0 podano w Tabeli 8, a wszystkie wartości dla amidquatów i esterquatów były ujemne. Wskazuje to, że zjawisko adsorpcji zachodzi spontanicznie. Co więcej, te wartości ΔG_{ads}^0 stały się bardziej ujemne wraz ze wzrostem łańcucha węglowodorowego [225,229].

Jak wiadomo, zwilżalność badanej powierzchni mierzona jest kątem zwilżania (CA). W Tabeli 8 wartości CA mieściły się w przedziale od 24,48 do 57,10° (amidquaty) i od 17,22 do 50,28° (esterquaty). Te wartości CA są zarezerwowane dla cieczy, które częściowo zwilżają powierzchnie. Potrzebne są szczegółowe badania koncentrujące się na wartościach CA, które zostaną omówione w dalszej części pracy.

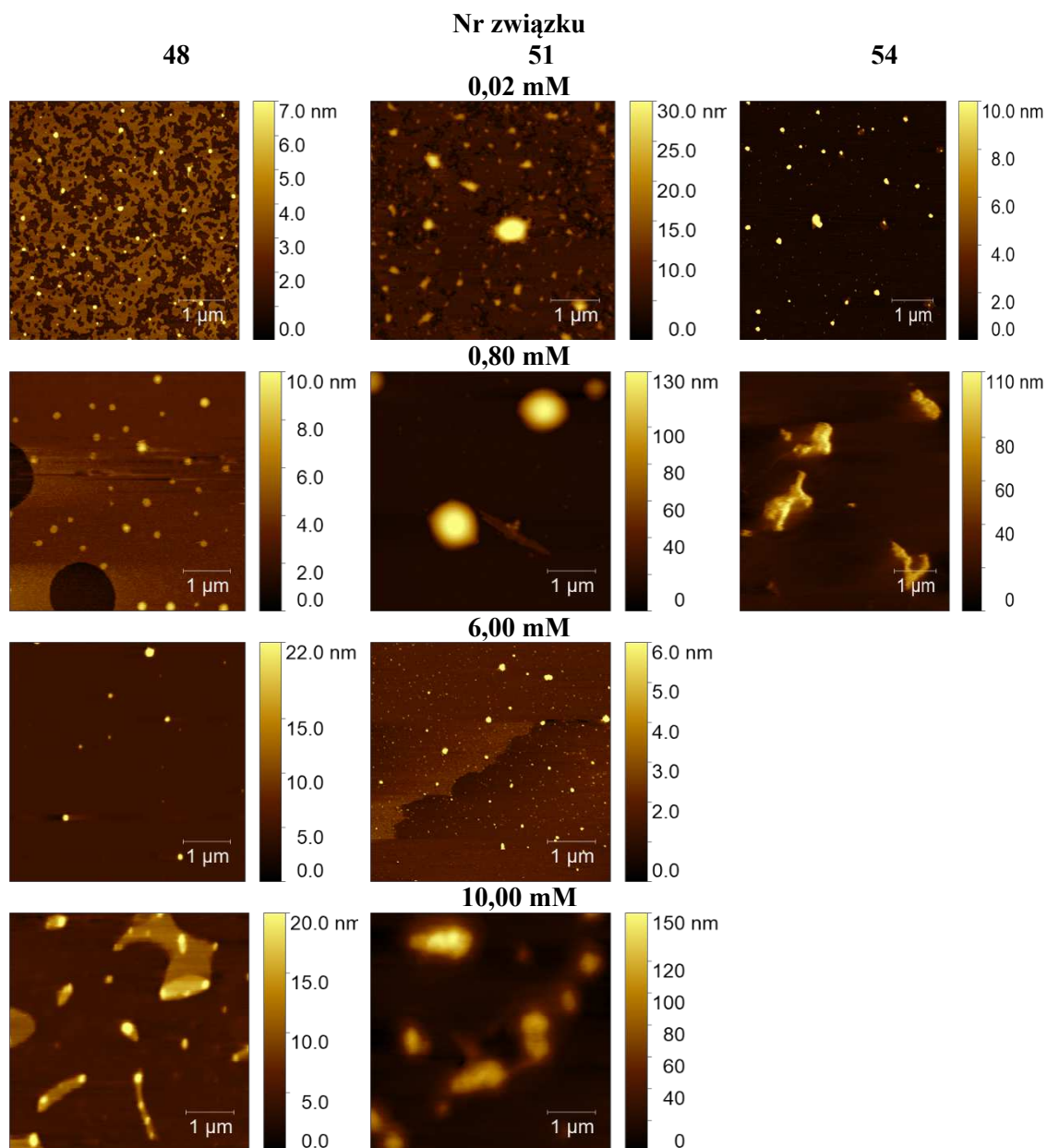
Aby wyjaśnić aktywność powierzchniową zsyntetyzowanych SAIL i QAS, wartości CA i napięcia powierzchniowego w CMC zostały skorelowane i wykreślone na Rysunku 37.



Rysunek 37. Lewa oś Y przedstawia napięcie powierzchniowe przy CMC (γ_{CMC}) jako funkcję liczby atomów węgla w hydrofobowej części struktury. Prawa oś Y przedstawia wartości kąta zwilżania (CA) w tej samej funkcji

Co ciekawe, można zaobserwować, że dla związków **46** i **47** oraz ich estrowych analogów, wartości CA i γ_{CMC} były najwyższe. Tendencja ta jest prawdopodobnie odpowiedzią na zjawisko towarzyszące surfaktantom o długich łańcuchach hydrofobowych. Wspomniana wyżej amfifilowa część związków może sprzyjać powstawaniu przeszkód sferycznych pomiędzy cząsteczkami surfaktantów, a w konsekwencji wpływać na tworzenie agregatów w roztworze wodnym [225,230,231].

Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania analizowanych związków jako zamienników środków dezynfekujących lub konwencjonalnych surfaktantów, szczególną uwagę należy zwrócić na właściwości fizyczne, w tym zdolność cieczy do utrzymywania kontaktu z powierzchniami stałymi. W związku z tym do analizy topograficznej powierzchni próbek (SAILS i QASs) wykorzystano technikę mikroskopii sił atomowych. Technika ta jest wykorzystywana przez wielu badaczy, którzy koncentrują się na badaniu zjawiska adsorpcji na różnych powierzchniach. Stężenie roztworów zostało wybrane tak, aby skupić się na stężeniach związków przed CMC i powyżej CMC. Rysunki 38-40 przedstawiają przykładowe obrazy badań AFM.



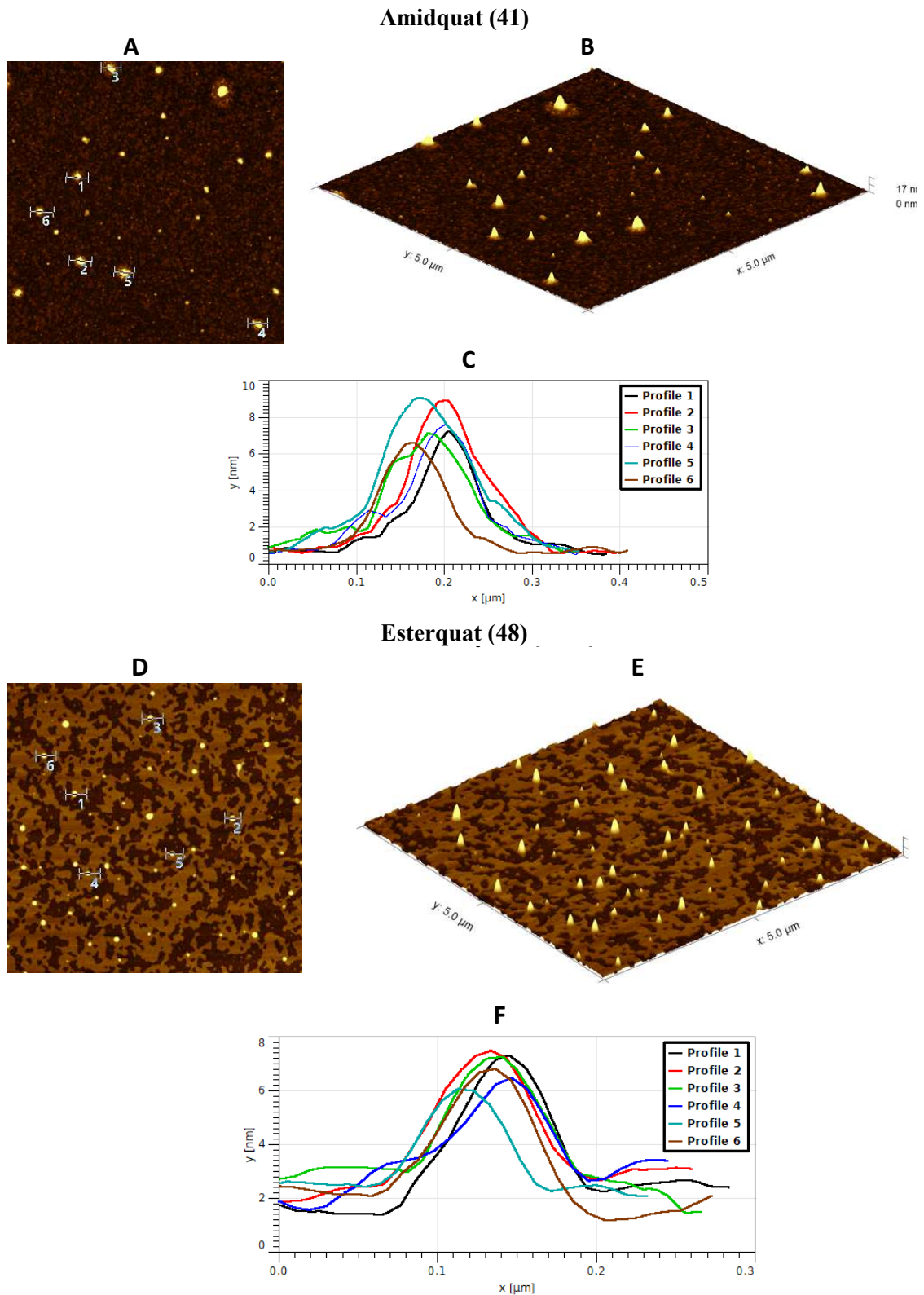
Rysunek 39. Badania AFM esterquatów osadzonych na powierzchni miki. Pokrycie powierzchni przez cząsteczki esterquatów o różnych długościach łańcuchów alkilowych i stężeniach (topografia wybranych obszarów)

Patrząc na wyniki, ważne jest, aby skupić się na kilku aspektach, takich jak efekty wydłużenia łańcucha alkilowego, różnice w strukturze między amidquatami i esterquatami oraz stężenia analizowanych roztworów. Ogólnie rzecz biorąc, próbki wydają się tworzyć kuliste obiekty. Amidquaty i esterquaty częściej tworzą pęcherzyki, podobnie jak fosfolipidy i dwuogonowe środki powierzchniowo czynne. Co więcej, korelowałoby to z niektórymi obiektami o wielkości ok. 100 nm, a także wyjaśniałoby struktury podobne do arkuszy obserwowane w surfaktantach z dłuższymi łańcuchami alkilowymi. Prawdopodobnie mogą to być płaskie struktury lamelarne. Warto zauważyć,

że przy bardzo niskich stężeniach związki powierzchniowo czynne adsorbują się jako izolowane cząsteczki przed utworzeniem tzw. małych klastrów [85,86,232]. Ponadto, cząsteczki amidquatów lub esterquatów osadzone na powierzchni miki tworzą płaską, rozlaną powierzchnię. Wspomniane agregaty są obserwowane podczas analizy roztworów powyżej CMC. Najlepsze pokrycie powierzchni miki można zaobserwować dla związków **47** i **54**. W konsekwencji, im dłuższy łańcuch alkilowy, tym lepsze pokrycie powierzchni.

Zgodnie z przedstawioną interpretacją, topografia badanego obszaru (Rysunek 40A i D) pokrytego amidquatem **41** wykazuje gęsty rozkład symetrycznych okrągłych osadów na powierzchni i jest porównywalna z obserwowaną dla esterquatów **48**. Średnie rozmiary symetrycznych okrągłych osadów wynosiły 46,78 nm (**41**) i 45,61 nm (**48**), co potwierdza powyższy wniosek.

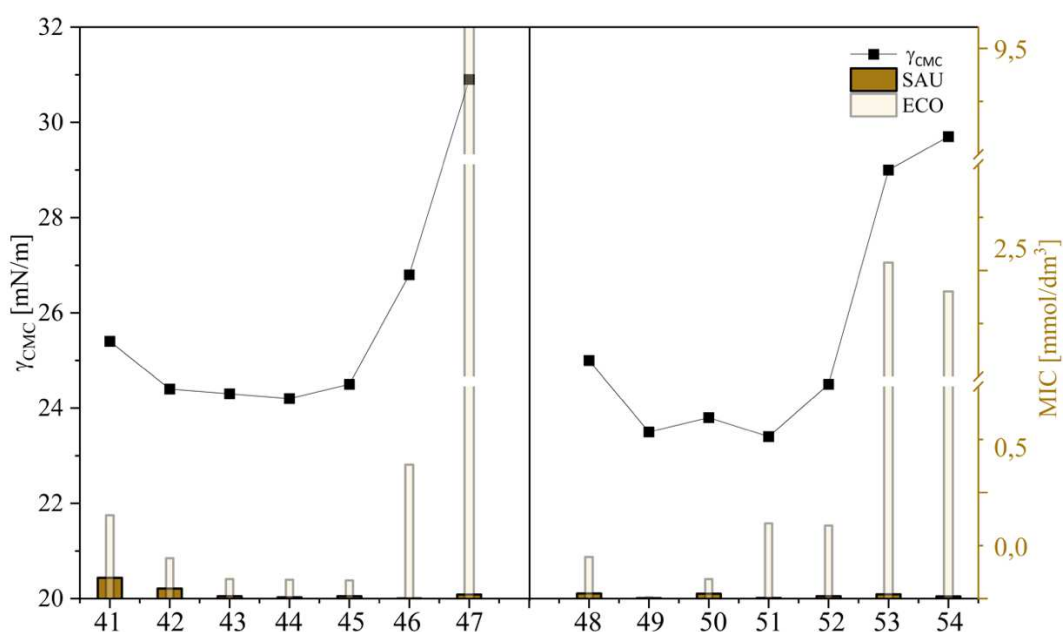
W oparciu o postawione zamierzenia badawcze skupiono się na właściwościach pianących, tj. stabilności i trwałości piany. W trakcie analizy omówiono zasadnicze kwestie dotyczące struktury chemicznej amidquatów i esterquatów oraz ich stężenia. Na podstawie badań stwierdzono, że w porównaniu z amidquatami, esterquaty generalnie wykazują lepsze właściwości pianotwórcze. Natomiast wyjątek stanowił związek **46**, którego tendencja ta nie dotyczyła. Ponadto dla obydwóch badanych grup zauważalny jest wpływ długości łańcucha alkilowego na właściwości pianotwórcze, a amidquat **45** i esterquat **52** wykazywały najwyższą pianotwórczość. Natomiast analizując właściwości pianotwórcze pod kątem wpływu zmiany stężenia udowodniono ich spadek. Wyjątkiem jest DDAC, dla którego zdolność pienienia wzrastała wraz ze spadkiem stężenia, a w przypadku BAC taka zależność jest nieosiągalna. Koncentrując się na temacie trwałości uzyskanej piany można podzielić (zarówno amidquaty jak i esterquaty) na dwie grupy, z których punktem dzielącym były związki **44** i **51** o 11 atomach węgla w podstawniku alkilowym. Związki z krótszym podstawnikiem alkilowym (**41-43** i **48-50**) tworzyły pianę na poziomie o różnej stabilności, co z kolei jest wynikiem antagonistycznym wobec związków (**45-47** i **52-54**) bowiem dla nich wskaźnik trwałości piany > 91%.



Rysunek 40. Wyniki AFM dla amidquatu (41) i esterquatu (48), pokazujące różnicę w pokryciu powierzchni. (A, D) Topografia wybranych obszarów związków. (B, E) Widok 3D badanych powierzchni. (C, F) Sześć krzywych profilu dla wybranych obiektów. Stężenie analizowanego roztworu wynosiło 0,02 mM.

W publikacji **P5** zostały również przedstawione wyniki badań mających na celu zbadanie właściwości przeciwbakteryjnych związków. Wyznaczone wartości MIC pokazały, że związki zawierające wiązanie estrowe są bardziej aktywne niż te w strukturze których jest obecne wiązanie amidowe. Ponadto udowodniono, że esterquaty **48-51** mają niższe wartości MIC w porównaniu do esterquatów **52-54**. Warto zauważyć, że dla związków o dłuższych łańcuchach (powyżej 12 atomów węgla w podstawniku alkilowym) amidquaty wydają się być bardziej aktywne wobec mikroorganizmów niż esterquaty.

Udowodniono istnienie efektu *cut-off* dla analizowanych SAILS i QASs. Ta obserwacja jest szczególnie ważna koncentrując się na amfifilowej budowie związków, a tym samym ścisłej relacji między właściwościami powierzchniowymi a ich aktywnością przeciwdrobnoustrojową [136,143]. W ramach tych badań zestawione zostały wartości dwóch parametrów γ_{CMC} oraz MIC dla wybranych bakterii Gram-dodatniej -SAU oraz bakterii Gram-ujemnej ECO. Wyniki przedstawiono na Rysunku 41.



Rysunek 41. Wpływ γ_{CMC} na MIC przeciwko bakteriom Gram-dodatnim (SAU), bakteriom Gram-ujemnym (ECO)

Na podstawie wykresu przedstawionego na Rysunku 41 można zauważyć, że dla amidquatów i esterquatów wartości poszczególnych parametrów układają się w kształt paraboli, charakterystycznej dla wspomnianego efektu *cut-off*. Związki, dla których wartości γ_{CMC} były najwyższe, wykazują najniższą aktywność przeciwdrobnoustrojową. Prawdopodobnie jest to związane ze wzrostem wskaźnika hydrofobowości

pozwalającego oszacować skuteczność analizowanych związków, a który jest bezpośrednio związany z przepuszczalnością błon mikroorganizmów. Kontynuując myśl, przepuszczalność błon komórkowych mikrobów determinowana jest ich budową, która może działać jako bariera ograniczająca przenikanie związku do wnętrza mikroorganizmu. Z kolei druga hipoteza zakłada słabsze oddziaływanie amidquatów i esterquatów z mikroorganizmami, co może wynikać z oporności bakterii.

W ramach opisanych w tym rozdziale badań udało się osiągnąć następujące rezultaty badawcze:

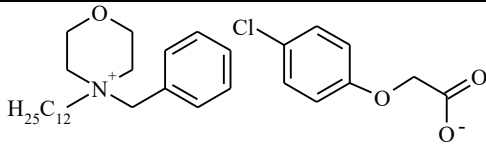
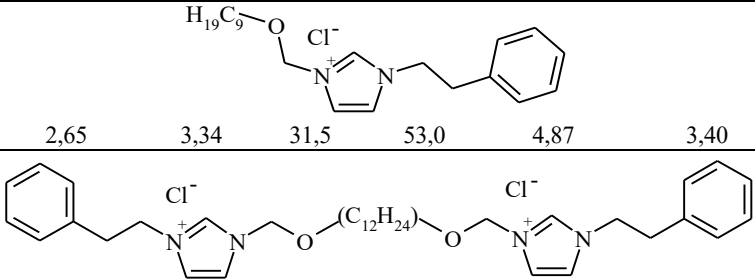
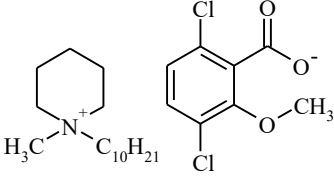
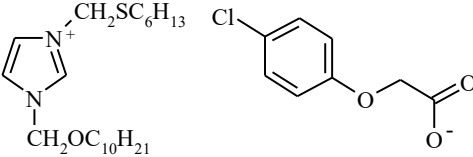
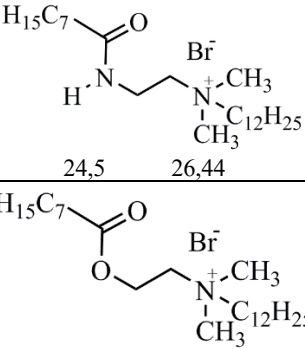
1. Udowodniono, że wprowadzenie grup estrowych lub amidowych do podstawnika znajdującego się w kationie amfifilowym prowadzi do wyższej aktywności powierzchniowej niż w przypadku konwencjonalnych środków powierzchniowo czynnych.
2. Zarówno amidquat (45), jak i esterquat (52) były skuteczniejszymi związkami pianotwórczymi w całym zakresie stężeń niż klasyczne kationowe środki powierzchniowo czynne, takie jak DDAC i BAC. Co więcej, związki te mogą stanowić potencjalną alternatywę dla betainy kokoamidopropylowej, która jest często wykorzystywana w szamponach i żelach do mycia ciała.
3. Po przeprowadzeniu testów mikrobiologicznych, nie udało się wskazać najlepiej działającego związku, bowiem ich aktywność wobec mikrobu była uzależniona od jego rodzaju. Natomiast udowodniono, że esterquaty o krótszych łańcuchach alkilowych są aktywniejsze przeciwdrobnoustrojowo niż ich homologii z wiązaniem amidowym.
4. Szukając najlepiej prosperującego środka dezynfekującego, który działa również jako surfaktant, wnioskuje się, że związki zawierające 12 atomów węgla w łańcuchu alkilowym mają największy potencjał aplikacyjny i mogą być stosowane w tym przypadku jako związki wielofunkcyjne.

6. PODSUMOWANIE

W ramach udzielenia odpowiedzi na postawione pytania badawcze pwe wcześniejszych rozdziałach pracy doktorskiej, szczegółowo odniesiono się do uzyskanych wyników badań. Niemniej jednak w trakcie analizy rezultatów prezentowanych **publikacji P1-P6**, dotychczas nie poruszono kwestii amfifilowości związków

w kontekście porównania różnic strukturalnych między zsyntezowanymi SAILs i QASs wymienionymi w tych pracach naukowych. W związku z powyższym, zdecydowano się na zestawienie w formie tabeli wartości parametrów aktywności powierzchniowej najbardziej perspektywicznych związków wraz z ich potencjalnym zastosowaniem w przemyśle (patrz Tabela 9). Dobór związków, które zostały wykorzystane do omówienia, nie był prosty, ponieważ wymagał globalnego spojrzenia nie tylko na właściwości powierzchniowe, ale także na aktywność biologiczną SAILs i QASs.

Tabela 9. Zestawienie parametrów dotyczących aktywności powierzchniowej

Nr publikacji	CMC [mmol/dm ³]	pC ₂₀	γ _{CMC} [mN/m]	CA* [°]	Γ _{max} × 10 ⁶ [mol/m ²]	A _{min} × 10 ¹⁹ [m ²]	Potencjalne zastosowanie
P1							herbicyd
	1,19	3,85	33,4	-	-	-	
P2							środek myjąco-dezynfekujący
	2,65	3,34	31,5	53,0	4,87	3,40	
P3							herbicyd
	18,50	2,50	36,1	93,5	7,30	2,28	
P4							herbicyd
	0,45	4,30	27,2	40,4	7,32	2,27	
P5							środek myjąco-dezynfekujący
	0,88	4,25	24,5	26,44	-	-	
	0,45	4,83	24,5	23,03	-	-	

P6							
	4,70	3,39	28,8	-	3,93	4,22	herbicyd
	1,05	3,99	37,0	-	2,67	6,23	

*wartości CA odnoszą się do badania zwilżalności powierzchni parafiny

Wyniki zebrane w Tabeli 9 umożliwiają na szczegółowe ustosunkowanie się do przedłożonych zamiarów. W celu zachowania transparentności postanowiono w sposób następujący podzielić przeprowadzone rozważania. Związki z publikacji **P2** porównano z **P5** ze względu na obecność nieorganicznego anionu. Patrząc na wartości wszystkich parametrów, jednoznacznie można stwierdzić, że amidquat i esterquat wykazują wyższą aktywność powierzchniową niż imidazoliowe SAILs z jednym centrum amfifilowym i z dwoma centrami amfifilowymi. Warty podkreślenia jest fakt, iż wprowadzenie drugiego centrum amfifilowego powoduje niższe wartości CMC, ale nie obniża napięcia powierzchniowego w ten sam sposób, co amidquat i esterquat. Możliwe wyjaśnienie takiej postaci rzeczy upatruje się w obecności w amidquacie i esterquacie dwóch łańcuchów alkilowych umiejscowionych po przeciwnych stronach kationu. Prawdopodobnie wpływa to na zachowanie równowagi hydrofilowo-hydrofobowej cząsteczki. Ponadto sugeruje to obecność spotęgowanych oddziaływań asocjacyjnych między łańcuchami węglowodorowymi, co decyduje o procesie micelizacji i agregacji. Inną koniecznie poruszaną kwestią przemawiającą za wyższą aktywnością powierzchniową esterquatu jest ugrupowanie estrowe obecne w łańcuchu alkilowym, które wpływa na wyższą wydajność procesu adsorpcji na granicy międzyfazowej (powietrze-woda). Natomiast z kolei wysoka aktywność powierzchniowa amidquatu wynika z prawdopodobieństwa występowania międzycząsteczkowego wiązania wodorowego gwarantowanego grupą funkcyjną N-H.

Kolejną grupą poddaną analizie są związki z anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoanowym z kationami piperydyniowym oraz amoniowym, a więc te związki przedstawione w publikacjach **P3** oraz **P6**. W przypadku kationu didecyldimetyloamoniowego wartość CMC jest niższa niż kationu 1-decylo-1-

metylopiperydyniowego. Domniemuje się, że może to być wynikiem delokalizacji ładunku hydrofilowej części kationu na bazie piperydiny oraz wiązać się z odpychaniem elektrostatycznym między częściami hydrofilowymi cząsteczek, które agregują się w wodzie w postaci w micel [25]. Niektórzy naukowcy, co jest uzasadnione, doszukują się różnic w tendencji do tworzenia micel o różnych wielkościach w zależności od struktury związków [233], jednak przeprowadzone w ramach tej dysertacji badania nie umożliwiają potwierdzenie tej korelacji. Natomiast, jeśli porówna się aktywność powierzchniową kationu didecyldimetyloamoniowego oraz 1-decylo-1-metylopiperydyniowego z kationem amoniowym zawierającym dwa centra amfifilowe widać znacznie wyższą skłonność do micelizacji, co wynika z elastycznego hydrofobowego łącznika, który potrafi tak organizować się przestrzenie, aby uniknąć kontaktu z wodą.

Ostatnie próby korelacji przeprowadzono dla ILs na bazie morfoliny z łańcuchem alkilowym o 12 atomach węgla (**publikacja P1**) oraz ILs na bazie imidazolu z dwoma podstawnikami (C_6 i C_{10}), **publikacja P4**. Takie zestawienie podyktowane było zbliżoną strukturą anionów. W obydwu przypadkach związki można zaliczyć do aktywnych powierzchniowo. Ich zadowalające właściwości powierzchniowe wynikają z dwóch rodzajów podstawników o różnej hydrofobowości.

Ogólne konkluzje sformułowane w ramach niniejszej dysertacji są następujące:

1. Otrzymane związki z kationem morfoliniowym (**1-18**), z kationem imidazoliowym (**19-23,36-40**), bisimidazoliowym (**24-28**), piperydyniowym (**29-35**), amoniowym (**41-57**); oraz bisamoniowym (**58-60**) wykazały aktywność powierzchniową na poziomie wyższym lub porównywalnym z klasycznymi kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi.
2. Związki **1-18**, **19-28**, **29-35**, **36-40**, **41-47**, **55-58** zakwalifikowano do cieczy jonowych, natomiast związki **48-54**, **59-60** zaliczono do czwartorzędowych soli amoniowych (na podstawie pomiaru temperatury topnienia).
3. W przypadku związków zawierających anion pochodzenia herbicydowego **1-18**, **36-40**, **29-35** oraz **55-60** poddano analizie zwilżalność lipofilowej powierzchni liści zarówno w położeniu statycznym, jak i dynamicznym. Określono wpływ temperatury na zwilżalność i wybrano najlepsze warunki pod kątem aplikacji. Jest to innowacyjne podejście w kontekście HILs, które w dobie zmiany klimatu staje się bardzo ważnym i aktualnym zagadnieniem. Ponadto udowodniono, że budowa amfifilowa

wymienionych powyżej związków umożliwiła efektywne obniżenie napięcia powierzchniowego wody, co stymuluje wyższe działanie substancji czynnej w preparacie opryskowym.

4. Omówiono funkcję współzależności między aktywnością powierzchniową a herbicydową, która ukazuje rolę amfifilowości związku biologicznie czynnego w efektywnym działaniu, wyrażanym poprzez zwiększone powinowactwo do lipofilowej tkanki roślinnej. Z praktycznego punktu widzenia wydłużenie interakcji z materiałem biologicznym zmniejsza ilość dawek stosowanego preparatu, obniżając jego negatywny wpływ na środowisko oraz bezpośrednio koszty związane z aplikacją.
5. Dzięki opracowaniu ścisłej korelacji między wartościami parametrów, odpowiednio CMC lub γ_{CMC} a MIC, udało się pozytywnie wyselekcjonować najbardziej perspektywiczne związki występujące poniżej efektu *cut-off*, co, patrząc przez pryzmat gospodarki oraz ekonomii, jest pożądanym podejściem.

7. LITERATURA

- [1] J.C. Araque, J.J. Hettige, C.J. Margulis, Modern Room Temperature Ionic Liquids, a Simple Guide to Understanding Their Structure and How It May Relate to Dynamics, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05506>.
- [2] S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, A. Samanta, How polar are room-temperature ionic liquids? *Chem. Commun.* (2001). <https://doi.org/10.1039/b008039j>.
- [3] R.D. Rogers, K.R. Seddon, Ionic Liquids - Solvents of the Future? *Science* 302 (2003). <https://doi.org/10.1126/science.1090313>.
- [4] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.* 99 (1999). <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- [5] F. Mutelet, V. Butet, J.N. Jaubert, Application of inverse gas chromatography and regular solution theory for characterization of ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie048806L>.
- [6] E. Kianfar, S. Mafi, Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis, *Fine Chem. Eng.* 2 (2020). <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>.
- [7] C.M. Gordon, New developments in catalysis using ionic liquids, *Appl. Catal. A Gen.* 222 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00834-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00834-1).
- [8] J.S. Wilkes, Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 214 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.029>.
- [9] D. MacFarlane, Ionic Liquids Symposium, *Aust. J. Chem.* 57 (2004). <https://doi.org/10.1071/ch03309>.
- [10] M.D. Morton, C.K. Hamer, Ionic liquids – The beginning of the end or the end of the beginning? – A look at the life of ionic liquids through patent claims, *Sep. Purif. Technol.* 196 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.023>.
- [11] A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, Industrial Applications of Ionic Liquids, *Molecules* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>.
- [12] S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, Ionic liquids in chemical engineering., *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1 (2010). <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100915>.
- [13] X. Deng, L. Xie, S. Wang, C. Li, A. Wang, Y. Yuan, Z. Cao, T. Li, L. Ding, F. Hao, Ionic liquids engineering for high-efficiency and stable perovskite solar cells, *Chem. Eng. J.* 398 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125594>.
- [14] W. Zhuang, K. Hachem, D. Bokov, M. Javed Ansari, A. Taghvaie Nakhjiri, Ionic liquids in pharmaceutical industry: A systematic review on applications and future perspectives, *J. Mol. Liq.* 349 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118145>.
- [15] P. Domínguez de María, Z. Maugeri, Ionic liquids in biotransformations: From proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 15 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2010.11.008>.
- [16] C.P. Frizzo, C.R. Bender, P.R.S. Salbego, C.A.A. Farias, M.A. Villetti, M.A.P. Martins, Heteroassembly Ability of Dicationic Ionic Liquids and Neutral Active Pharmaceutical Ingredients, *ACS Omega* 3 (2018). <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02097>.
- [17] A.A.M. Elgharbawy, M. Moniruzzaman, M. Goto, Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids: Part II, *Biochem. Eng. J.* 154 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107426>.
- [18] N. Nikfarjam, M. Ghomi, T. Agarwal, M. Hassanpour, E. Sharifi, D. Khorsandi, M. Ali Khan, F. Rossi, A. Rossetti, E. Nazarzadeh Zare, N. Rabiee, D. Afshar, M. Vosough, T. Kumar Maiti, V. Mattoli, E. Lichtfouse, F.R. Tay, P. Makvandi, Antimicrobial Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202104148>.

- [19] S. Santhosh Babu, T. Nakanishi, Nonvolatile functional molecular liquids, *Chem. Comm.* 49 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3cc45192e>.
- [20] F. Endres, S. Zein El Abedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006). <https://doi.org/10.1039/b600519p>.
- [21] D.F. Evans, A. Yamauchi, R. Roman, E.Z. Casassa, Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt, *J. Colloid Interface Sci.* 88 (1982). [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90157-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90157-6).
- [22] J. Hao, T. Zemb, Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquids, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 12 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2006.11.004>.
- [23] G.A. Baker, S. Pandey, Amphiphilic self organization in ionic liquids, in *ACS Symposium Series 901* (2005). <https://doi.org/10.1021/bk-2005-0901.ch018>.
- [24] M. Wojcieszak, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, K. Materna, Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents, *RSC Adv.* 13 (2023). <https://doi.org/10.1039/D3RA07127H>.
- [25] C.S. Buettner, A. Cognigni, C. Schröder, K. Bica-Schröder, Surface-active ionic liquids: A review, *J. Mol. Liq.* 347 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118160>.
- [26] P. Sharma, S. Sharma, H. Kumar, Introduction to Ionic Liquids, Applications and Micellization behaviour in presence of different additives, *J. Mol. Liq.* 393 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123447>.
- [27] M. Wojcieszak, A. Syguda, K. Materna, The influence of herbicidal anions on chemical shifts in NMR, phytotoxicity and surface properties of pyrrolidinium surface-active ionic liquids, *Tenside Surfact. Det.* 61 (2024). <https://doi.org/10.1515/tsd-2023-2571>.
- [28] G.A. Baker, S. Pandey, S. Pandey, S.N. Baker, A new class of cationic surfactants inspired by N-alkyl-N-methyl pyrrolidinium ionic liquids, *Analyst* 129 (2004). <https://doi.org/10.1039/b410301g>.
- [29] T. Singh, A. Kumar, Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions: Effect of alkyl chain length, cations, and anions, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp0726889>.
- [30] M. Qin, F. Zhong, Y. Sun, X. Tan, K. Hu, H. Zhang, M. Kong, G. Wang, L. Zhuang, Effect of cation substituent of dodecanesulfate-based anionic surface active ionic liquids on micellization: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 303 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112695>.
- [31] T.J. Trivedi, K.S. Rao, T. Singh, S.K. Mandal, N. Sutradhar, A.B. Panda, A. Kumar, Task-specific, biodegradable amino acid ionic liquid surfactants, *ChemSusChem* 4 (2011). <https://doi.org/10.1002/cssc.201100065>.
- [32] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005). <https://doi.org/10.1021/ja043451i>.
- [33] A. Pal, R. Maan, Micellization behavior of anionic surface active ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dodecylbenzenesulfonate in aqueous solutions of nonionic polymer polyethylene glycol: Insights into competing mechanisms, *J. Mol. Liq.* 274 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.127>.
- [34] C. Ghatak, V.G. Rao, S. Mandal, S. Ghosh, N. Sarkar, An understanding of the modulation of photophysical properties of curcumin inside a micelle formed by an ionic liquid: A new possibility of tunable drug delivery system, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp211242c>.
- [35] S.K. Zandu, H. Chopra, I. Singh, Ionic Liquids for Therapeutic and Drug Delivery Applications, *Curr. Drug Res. Rev.* 12 (2019). <https://doi.org/10.2174/2589977511666191125103338>.

- [36] J. Feder-Kubis, P. Czerwoniec, P. Lewandowski, H. Pospieszny, M. Smiglak, Ionic Liquids with Natural Origin Component: A Path to New Plant Protection Products, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04859>.
- [37] L. Mohnike, D. Rekhter, W. Huang, K. Feussner, H. Tian, C. Herrfurth, Y. Zhang, I. Feussner, The glycosyltransferase UGT76B1 modulates N-hydroxy-pipecolic acid homeostasis and plant immunity, *Plant Cell* 33 (2021). <https://doi.org/10.1093/plcell/koaa045>.
- [38] R. Kukawka, P. Czerwoniec, P. Lewandowski, H. Pospieszny, M. Smiglak, New ionic liquids based on systemic acquired resistance inducers combined with the phytotoxicity reducing cholinium cation, *New J. Chem.* 42 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8NJ00778K>.
- [39] M. Smiglak, P. Lewandowski, R. Kukawka, M. Budziszewska, K. Krawczyk, A. Obrepalska-Stęplowska, H. Pospieszny, Dual Functional Salts of Benzo[1.2.3]thiadiazole-7-carboxylates as a Highly Efficient Weapon Against Viral Plant Diseases, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00161>.
- [40] M. Tudi, H.D. Ruan, L. Wang, J. Lyu, R. Sadler, D. Connell, C. Chu, D.T. Phung, Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment, *Int J. Environ. Res. Public Health* 18 (2021). <https://doi.org/10.3390/ijerph18031112>.
- [41] A. Zajac, R. Kukawka, A. Pawlowska-Zygarowicz, O. Stolarska, M. Smiglak, Ionic liquids as bioactive chemical tools for use in agriculture and the preservation of agricultural products, *Green Chem.* 20 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8gc01424h>.
- [42] A. Sharma, V. Kumar, B. Shahzad, M. Tanveer, G.P.S. Sidhu, N. Handa, S.K. Kohli, P. Yadav, A.S. Bali, R.D. Parihar, O.I. Dar, K. Singh, S. Jasrotia, P. Bakshi, M. Ramakrishnan, S. Kumar, R. Bhardwaj, A.K. Thukral, Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem, *SN Appl. Sci.* 1 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>.
- [43] R. Ofosu, E.D. Agyemang, A. Márton, G. Pásztor, J. Taller, G. Kazinczi, Herbicide Resistance: Managing Weeds in a Changing World, *Agronomy* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/agronomy13061595>.
- [44] M. Niemczak, Ł. Sobiech, M. Grzanka, Iodosulfuron-Methyl-Based Herbicidal Ionic Liquids Comprising Alkyl Betainate Cation as Novel Active Ingredients with Reduced Environmental Impact and Excellent Efficacy, *J. Agric. Food Chem.* 68 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c05850>.
- [45] B. Grassiri, A. Mezzetta, G. Maisetta, C. Migone, A. Fabiano, S. Esin, L. Guazzelli, Y. Zambito, G. Batoni, A.M. Piras, Betaine- and L-Carnitine-Based Ionic Liquids as Solubilising and Stabilising Agents for the Formulation of Antimicrobial Eye Drops Containing Diacerein, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijms24032714>.
- [46] J. Pernak, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, P. Fochtman, K. Marcinkowska, T. Praczyk, Betaine and Carnitine Derivatives as Herbicidal Ionic Liquids, *Chem. – Eur. J.* 22 (2016). <https://doi.org/10.1002/chem.201601952>.
- [47] D.K. Kaczmarek, D. Gwiazdowska, K. Juś, T. Klejdysz, M. Wojcieszak, K. Materna, J. Pernak, Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants, *New J. Chem.* 45 (2021). <https://doi.org/10.1039/d1nj00498k>.
- [48] J. Niu, Z. Zhang, J. Tang, G. Tang, J. Yang, W. Wang, H. Huo, N. Jiang, J. Li, Y. Cao, Dicationic Ionic Liquids of Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid with Reduced Negative Effects on Environment, *J. Agric. Food Chem.* 66 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b02584>.
- [49] J. Pernak, K. Czerniak, A. Biedziak, K. Marcinkowska, T. Praczyk, K. Erfurt, A. Chrobok, Herbicidal ionic liquids derived from renewable sources, *RSC Adv.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1039/c6ra06703d>.
- [50] W. Wilms, M. Wozniak-Karczewska, A. Syguda, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, J. Pernak, R.D. Rogers, Ł. Chrzanowski, Herbicidal ionic liquids: A promising future for old

- herbicides? Review on synthesis, toxicity, biodegradation, and efficacy studies, *J. Agric. Food Chem.* 68 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c02894>.
- [51] H. Li, Y. Ma, H. Hu, X. Song, Y. Ma, H. Yan, Novel ammonium dichloroacetates with enhanced herbicidal activity for weed control, *RSC Adv.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ra08707f>.
- [52] G. Tang, J. Niu, W. Zhang, J. Yang, J. Tang, R. Tang, Z. Zhou, J. Li, Y. Cao, Preparation of Acifluorfen-Based Ionic Liquids with Fluorescent Properties for Enhancing Biological Activities and Reducing the Risk to the Aquatic Environment, *J. Agric. Food Chem.* 68 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00842>.
- [53] W. Wang, Y. Liang, J. Yang, G. Tang, Z. Zhou, R. Tang, H. Dong, J. Li, Y. Cao, Ionic Liquid Forms of Mesotrione with Enhanced Stability and Reduced Leaching Risk, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03948>.
- [54] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed. 2012, John Wiley and Sons.
- [55] A. Turguła, K. Stęsik, K. Materna, T. Klejdysz, T. Praczyk, J. Pernak, Third-generation ionic liquids with: N -alkylated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane cations and pelargonate anions, *RSC Adv.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1039/d0ra00766h>.
- [56] A. Turguła, K. Materna, D. Gwiazdowska, F. Walkiewicz, K. Marcinkowska, J. Pernak, Difunctional ammonium ionic liquids with bicyclic cations, *New J. of Chem.* 43 (2019). <https://doi.org/10.1039/c8nj06054a>.
- [57] D.K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Gwiazdowska, T. Kleiber, T. Praczyk, J. Pernak, Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation, *J. Mol. Liq.* 327 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114792>.
- [58] K. Marcinkowska, T. Praczyk, B. Łęgosz, A. Biedziak, J. Pernak, Bio-ionic Liquids as Adjuvants for Sulfonylurea Herbicides, *Weed Sci.* 66 (2018). <https://doi.org/10.1017/wsc.2017.85>.
- [59] D. Szymaniak, K. Ciarka, K. Marcinkowska, T. Praczyk, D. Gwiazdowska, K. Marchwińska, F. Walkiewicz, J. Pernak, Bifunctional Double-Salt Ionic Liquids Containing both 4-Chloro-2-Methylphenoxyacetate and 1 -Tryptophanate Anions with Herbicidal and Antimicrobial Activity, *ACS Omega* 6 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05048>.
- [60] D. Szymaniak, A. Maćkowiak, K. Ciarka, T. Praczyk, K. Marcinkowska, J. Pernak, Synthesis and Characterization of Double-Salt Herbicidal Ionic Liquids Comprising both 4-Chloro-2-methylphenoxyacetate and trans-Cinnamate Anions, *Chempluschem* 85 (2020). <https://doi.org/10.1002/cplu.202000546>.
- [61] A. Syguda, M. Wojcieszak, K. Materna, M. Woźniak-Karczewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, Double-Action Herbicidal Ionic Liquids Based on Dicamba Esterquats with 4-CPA, 2,4-D, MCPA, MCPP, and Clopyralid Anions, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05603>.
- [62] J. Pernak, D.K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, Dicamba-Based Herbicides: Herbicidal Ionic Liquids versus Commercial Forms, *J. Agric. Food Chem.* 68 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00632>.
- [63] X. Zhao, H. Cui, Y. Wang, C. Sun, B. Cui, Z. Zeng, Development Strategies and Prospects of Nano-based Smart Pesticide Formulation, *J. Agric. Food Chem.* 66 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02004>.
- [64] A. V. Herrera-Herrera, M. Asensio-Ramos, J. Hernández-Borges, M.A. Rodríguez-Delgado, Pesticides and Herbicides: Types, Uses, and Determination of Herbicides, in: *Encyclopedia of Food and Health* (2015). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00536-5>.
- [65] N. Gao, Y. Yan, Modeling Superhydrophobic Contact Angles and Wetting Transition, *J. Bionic Eng.* 6 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(08\)60135-3](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(08)60135-3).

- [66] P. Taylor, The wetting of leaf surfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 16 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2010.12.003>.
- [67] P.J. Holloway, Surface factors affecting the wetting of leaves, *Pestic. Sci.* 1 (1970). <https://doi.org/10.1002/ps.2780010411>.
- [68] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, M. Erlich, Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: Is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair? *Langmuir* 23 (2007). <https://doi.org/10.1021/la700935x>.
- [69] V. Fernández, D. Sancho-Knapik, P. Guzmán, J.J. Peguero-Pina, L. Gil, G. Karabourniotis, M. Khayet, C. Fasseas, J.A. Heredia-Guerrero, A. Heredia, E. Gil-Pelegrín, Wettability, Polarity, And water absorption of holm oak leaves: Effect of leaf side and age, *Plant Physiol.* 166 (2014). <https://doi.org/10.1104/pp.114.242040>.
- [70] E. Papierowska, S. Szporak-Wasilewska, J. Szewińska, J. Szatyłowicz, G. Debaene, M. Utratna, Contact angle measurements and water drop behavior on leaf surface for several deciduous shrub and tree species from a temperate zone, *Trees* 32 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00468-018-1707-y>.
- [71] L.-quan Ren, S.-jie Wang, X.-mei Tian, Z.-wu Han, L.-na Yan, Z.-mei Qiu, Non-Smooth Morphologies of Typical Plant Leaf Surfaces and Their Anti-Adhesion Effects, *J. Bionic Eng.* 4 (2007). [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(07\)60010-9](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(07)60010-9).
- [72] T.H. Yeats, J.K.C. Rose, The formation and function of plant cuticles, *Plant Physiol.* 163 (2013). <https://doi.org/10.1104/pp.113.222737>.
- [73] T. Watanabe, I. Yamaguchi, Studies on wetting phenomena on plant leaf surfaces. 3: A retention model for droplets on solid surfaces, *Pestic. Sci.* 34 (1992). <https://doi.org/10.1002/ps.2780340314>.
- [74] E. Dominguez, J.A. Heredia-Guerrero, A. Heredia, The biophysical design of plant cuticles: An overview, *New Phytol.* 189 (2011). <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2010.03553.x>.
- [75] D.M. Hall, W. Burke, Wettability of leaves of a selection of New Zealand plants, *N. Z. J. Bot.* 12 (1974). <https://doi.org/10.1080/0028825X.1974.10428872>.
- [76] Z. Wang, C. Zheng, T. Li, X. He, Analysing the preference for pesticide spray to be deposited at leaf-tips, *Biosyst. Eng.* 204 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2021.01.012>.
- [77] C. Lages, E. Méndez, Contact angle measurements under thermodynamic equilibrium conditions, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007). <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1373-1>.
- [78] B.H.P. Rosado, C.D. Holder, The significance of leaf water repellency in ecohydrological research: A review, *Ecohydrology* 6 (2013). <https://doi.org/10.1002/eco.1340>.
- [79] K. Koch, I.C. Blecher, G. König, S. Kehraus, W. Barthlott, The superhydrophilic and superoleophilic leaf surface of *Ruellia devosiana* (Acanthaceae): A biological model for spreading of water and oil on surfaces, *Funct. Plant Biol.* 36 (2009). <https://doi.org/10.1071/FP08295>.
- [80] C.D. Holder, The relationship between leaf hydrophobicity, water droplet retention, and leaf angle of common species in a semi-arid region of the western United States, *Agric. For. Meteorol.* 152 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2011.08.005>.
- [81] H. Wang, H. Shi, Y. Li, Y. Wang, The effects of leaf roughness, surface free energy and work of adhesion on leaf water drop adhesion, *PLoS One* 9 (2014). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107062>.
- [82] J. Li, Z. Jing, F. Zha, Y. Yang, Q. Wang, Z. Lei, Facile spray-coating process for the fabrication of tunable adhesive superhydrophobic surfaces with heterogeneous chemical compositions used for selective transportation of microdroplets with different volumes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014). <https://doi.org/10.1021/am5015937>.
- [83] B. Aryal, G. Neuner, Leaf wettability decreases along an extreme altitudinal gradient, *Oecologia* 162 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00442-009-1437-3>.

- [84] C.A. Brewer, W.K. Smith T.C. Vogelmann, Functional interaction between leaf trichomes, leaf wettability and the optical properties of water droplets, *Plant Cell Environ.* 14 (1991). <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1991.tb00965.x>.
- [85] M. Wojcieszak, B. Krupa, A. Syguda, F. Walkiewicz, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna, Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 362 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119750>.
- [86] M. Wojcieszak, A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna, Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control, *J. Agric. Food Chem.* 71 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c00356>.
- [87] M. Wojcieszak, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna, Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents, *J. Mol. Liq.* 383 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122050>.
- [88] M. Wojcieszak, D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna, Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties, *Molecules* 29 (2024) 443. <https://doi.org/10.3390/molecules29020443>.
- [89] T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, K. Materna, T. Praczyk, J. Pernak, Synthetic auxin-based double salt ionic liquids as herbicides with improved physicochemical properties and biological activity, *J. Mol. Liq.* 334 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116452>.
- [90] K. Marcinkowska, T. Praczyk, M. Niemczak, T. Rzemieniecki, D.K. Kaczmarek, A. Łacka, J. Pernak, Herbicidal ionic liquids containing double or triple anions as a new potential tool for weed control including herbicide-resistant biotypes, *Crop Prot.* 169 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2023.106238>.
- [91] D. Katzman, Y. Bohbot-Raviv, Y. Dubowski, Does polyacrylamide-based adjuvant actually reduce primary drift of airborne pesticides? *Sci. Total Environ.* 775 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145816>.
- [92] Y. Song, G. Huang, L. Zheng, Q. Huang, L. Cao, F. Li, P. Zhao, L. Zhang, C. Cao, Polymer additives regulate the deposition behavior of pesticide droplets on target plants, *Polym. Test.* 93 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106958>.
- [93] D. Stock, G. Briggs, Physicochemical Properties of Adjuvants: Values and Applications 1, *Weed Technol.* 14 (2000). [https://doi.org/10.1614/0890-037x\(2000\)014\[0798:ppoava\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1614/0890-037x(2000)014[0798:ppoava]2.0.co;2).
- [94] H. Zhang, S. Zhang, G. Li, H. Qu, W. Xu, Q. Song, H. Li, Dynamic Spreading of Insecticidal Pesticide Droplets on Superhydrophobic Plant Leaves through Host-Guest Chemistry, *ACS Agric. Sci. Technol.* 3 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsagscitech.2c00211>.
- [95] A. Price, J. Kelton, L. Sarunaire, *Herbicides, Physiology of Action, and Safety*, 2015, IntechOpen.
- [96] J. Zhang, T. Zhou, J. Zeng, X. Yin, Y. Lan, S. Wen, Effects of temperature and humidity on the contact angle of pesticide droplets on rice leaf surfaces, *J. Pestic. Sci.* 47 (2022) 59–68. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D21-068>
- [97] J. Zhang, T. Zhou, J. Zeng, X. Yin, Y. Lan, S. Wen, Effects of temperature and humidity on the contact angle of pesticide droplets on rice leaf surfaces, *J. Pestic. Sci.* 47 (2022) 59–68. <https://doi.org/10.1584/jpestics.D21-068>.
- [98] A. Syguda, A. Gielnik, A. Borkowski, M. Woźniak-Karczewska, A. Parus, A. Piechalak, A. Olejnik, R. Marecik, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, Esterquat herbicidal ionic liquids (HILs) with two different herbicides: Evaluation of activity and phytotoxicity, *New J. of Chem.* 42 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8nj01239c>.

- [99] M. Holka, J. Kowalska, The Potential of Adjuvants Used with Microbiological Control of Insect Pests with Emphasis on Organic Farming, *Agriculture* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/agriculture13091659>.
- [100] N. Taylor, G.A. Matthews, Effect of different adjuvants on the rainfastness of bendiocarb applied to Brussels sprout plants, *Crop Prot.* 5 (1986). [https://doi.org/10.1016/0261-2194\(86\)90058-X](https://doi.org/10.1016/0261-2194(86)90058-X).
- [101] R.C. Kirkwood, Use and mode of action of adjuvants for herbicides: A review of some current work, *Pestic. Sci.* 38 (1993). <https://doi.org/10.1002/ps.2780380205>.
- [102] C. Zhang, W. Xu, J. Chen, R. Guan, S. Bi, H. Jin, X. Cui, F. Shi, S. Hu, Soybean oil containing ginseng saponins as adjuvants promotes production of cytokines and enhances immune responses to foot-and-mouth disease vaccine, *Microbiol. Immunol.* 62 (2018). <https://doi.org/10.1111/1348-0421.12567>.
- [103] K. Koch, W. Barthlott, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: An inspiration for biomimetic materials, *Phil. Trans. R. Soc. A.* 367 (2009). <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0022>.
- [104] C. Agatemor, K.N. Ibsen, E.E.L. Tanner, S. Mitragotri, Ionic liquids for addressing unmet needs in healthcare, *Bioeng. Transl. Med.* 3 (2018) 7–25. <https://doi.org/10.1002/btm2.10083>.
- [105] J.M.M. Araújo, C. Florindo, A.B. Pereiro, N.S.M. Vieira, A.A. Matias, C.M.M. Duarte, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho, Cholinium-based ionic liquids with pharmaceutically active anions, *RSC Adv.* 4 (2014). <https://doi.org/10.1039/c3ra47615d>.
- [106] K.S. Egorova, E.G. Gordeev, V.P. Ananikov, Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceutics and Medicine, *Chem. Rev.* 117 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562>.
- [107] P. B. Shekhawat, V. B. Pokharkar, Understanding peroral absorption: regulatory aspects and contemporary approaches to tackling solubility and permeability hurdles, *Acta Pharm Sin. B.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2016.09.005>.
- [108] S.N. Pedro, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, M.G. Freire, The role of ionic liquids in the pharmaceutical field: An overview of relevant applications, *Int. J. Mol. Sci.* 21 (2020). <https://doi.org/10.3390/ijms21218298>.
- [109] J.L. Shamshina, S.P. Kelley, G. Gurau, R.D. Rogers, Chemistry: Develop ionic liquid drugs, *Nature* 528 (2015). <https://doi.org/10.1038/528188a>.
- [110] J.J. Lewin, E.J. Choi, G. Ling, Pharmacy on demand: New technologies to enable miniaturized and mobile drug manufacturing, *Am. J. Health Syst. Pharm.* 73 (2016). <https://doi.org/10.2146/ajhp150639>.
- [111] D.G.J. Larsson, Pollution from drug manufacturing: Review and perspectives, *Philos. Trans. R. Soc. B* 369 (2014). <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0571>.
- [112] V.G. Rao, C. Banerjee, S. Ghosh, S. Mandal, N. Sarkar, *Ionic Liquid-Based Surfactant Science: Formulation, Characterization, and Applications*, 1st ed. 2015, John Wiley and Sons.
- [113] J.H. Davis, K.J. Forrester, T. Merrigan, Novel organic ionic liquids (OILS) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)02070-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02070-X).
- [114] M. Amaral, A.B. Pereiro, M.M. Gaspar, C.P. Reis, Recent advances in ionic liquids and nanotechnology for drug delivery, *Nanomedicine* 16 (2020). <https://doi.org/10.2217/nmm-2020-0340>.
- [115] Y. Lu, J. Qi, W. Wu, Ionic Liquids-Based Drug Delivery: a Perspective, *Pharm. Res.* 39 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11095-022-03362-3>.
- [116] R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prudêncio, J.P. Noronha, Ž. Petrovski, Ionic liquids as active pharmaceutical ingredients, *ChemMedChem.* 6 (2011). <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100082>.

- [117] R.M. Moshikur, M.K. Ali, M. Moniruzzaman, M. Goto, Recent advances in surface-active ionic liquid-assisted self-assembly systems for drug delivery, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 56 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101515>.
- [118] M.A. Schafheutle, H. Finkelmann, Shapes of micelles and molecular geometry synthesis and studies on the phase behaviour, surface tension and rheology of rigid rod-like surfactants in aqueous solutions, *Liq. Cryst.* 3 (1988). <https://doi.org/10.1080/02678298808086617>.
- [119] C. Zhou, F. Wang, H. Chen, M. Li, F. Qiao, Z. Liu, Y. Hou, C. Wu, Y. Fan, L. Liu, S. Wang, Y. Wang, Selective Antimicrobial Activities and Action Mechanism of Micelles Self-Assembled by Cationic Oligomeric Surfactants, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016). <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12688>.
- [120] X. Mao, P. Brown, C. Červinka, G. Hazell, H. Li, Y. Ren, D. Chen, R. Atkin, J. Eastoe, I. Grillo, A.A.H. Padua, M.F. Costa Gomes, T.A. Hatton, Self-assembled nanostructures in ionic liquids facilitate charge storage at electrified interfaces, *Nat. Mater.* 18 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0449-6>.
- [121] J. Ranke, A. Müller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Störmann, B. Jastorff, Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.08.008>.
- [122] S. Stolte, M. Matzke, J. Arning, A. Bösch, W.R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids, *Green Chem.* 9 (2007). <https://doi.org/10.1039/b711119c>.
- [123] N. Kaur, S. Kumar, Shiksha, G.K. Gahlay, V.S. Mithu, Cytotoxicity and Membrane Permeability of Double-Chained 1,3-Dialkylimidazolium Cations in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* 125 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00592>.
- [124] A. Benedetto, P. Ballone, Room Temperature Ionic Liquids Meet Biomolecules: A Microscopic View of Structure and Dynamics, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4 (2016). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01385>.
- [125] A. Benedetto, F. Heinrich, M.A. Gonzalez, G. Fragneto, E. Watkins, P. Ballone, Structure and stability of phospholipid bilayers hydrated by a room-temperature ionic liquid/water solution: A neutron reflectometry study, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp507631h>.
- [126] N. Kaur, M. Fischer, S. Kumar, G.K. Gahlay, H.A. Scheidt, V.S. Mithu, Role of cationic head-group in cytotoxicity of ionic liquids: Probing changes in bilayer architecture using solid-state NMR spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.* 581 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.115>.
- [127] C. Zhou, Y. Wang, Structure–activity relationship of cationic surfactants as antimicrobial agents, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 45 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.11.009>.
- [128] S. Zhang, S. Ding, J. Yu, X. Chen, Q. Lei, W. Fang, Antibacterial activity, in vitro cytotoxicity, and cell cycle arrest of gemini quaternary ammonium surfactants, *Langmuir* 31 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01430>.
- [129] S. Kumar, H.A. Scheidt, N. Kaur, A. Kaur, T.S. Kang, D. Huster, V.S. Mithu, Amphiphilic Ionic Liquid-Induced Membrane Permeabilization: Binding is Not Enough, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03733>.
- [130] S. Kumar, H.A. Scheidt, N. Kaur, T.S. Kang, G.K. Gahlay, D. Huster, V.S. Mithu, Effect of the Alkyl Chain Length of Amphiphilic Ionic Liquids on the Structure and Dynamics of Model Lipid Membranes, *Langmuir* 35 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02128>.
- [131] J. Łuczak, C. Jungnickel, I. Łacka, S. Stolte, J. Hupka, Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives, *Green Chem.* 12 (2010). <https://doi.org/10.1039/b921805j>.

- [132] M.N. Nadagouda, P. Vijayasarathy, A. Sin, H. Nam, S. Khan, J.B.M. Parambath, A.A. Mohamed, C. Han, Antimicrobial activity of quaternary ammonium salts: structure-activity relationship, *Med. Chem. Res.* 31 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00044-022-02924-9>.
- [133] M. Wojcieszak, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna, Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 374 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121300>
- [134] M. Diz, A. Manresa, A. Pinazo, P. Erra, M.R. Infante, Synthesis, surface active properties and antimicrobial activity of new bis quaternary ammonium compounds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 8 (1994). <https://doi.org/10.1039/p29940001871>.
- [135] M.T. Garcia, I. Ribosa, L. Perez, A. Manresa, F. Comelles, Micellization and Antimicrobial Properties of Surface-Active Ionic Liquids Containing Cleavable Carbonate Linkages, *Langmuir* 33 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00505>.
- [136] A. Cornellas, L. Perez, F. Comelles, I. Ribosa, A. Manresa, M.T. Garcia, Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 355 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.063>.
- [137] R.A. Rahimov, G.A. Ahmadova, K.A. Huseynova, S.A. Muradova, R.K. Mammadov, I. V. Rustamova, F.I. Qasimova, F.I. Zubkov, Micellization and antimicrobial properties of N-alkyl-(2-hydroxypropyl)morpholinium bromides, *J. Mol. Liq.* 335 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116538>.
- [138] J. Pernak, R. Kordala, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, M. Popławski, A. Fabiańska, S. Jankowski, M. Łożyński, Synthesis and properties of ammonium ionic liquids with cyclohexyl substituent and dissolution of cellulose, *RSC Adv.* 2 (2012). <https://doi.org/10.1039/c2ra21502k>.
- [139] B.F. Gilmore, G.P. Andrews, G. Borberly, M.J. Earle, M.A. Gilea, S.P. Gorman, A.F. Lowry, M. McLaughlin, K.R. Seddon, Enhanced antimicrobial activities of 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids based on silver or copper containing anions, *New J. Chem.* 37 (2013). <https://doi.org/10.1039/c3nj40759d>.
- [140] J. Pernak, K. Sobaszekiewicz, I. Mirska, Anti-microbial activities of ionic liquids, *Green Chem.* 5 (2003). <https://doi.org/10.1039/b207543c>.
- [141] Markiewicz R., Cykloheksyloamoniowe i 1-metylopiperydydniowe ciecze jonowe, Poznań 2013. Praca dyplomowa pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka.
- [142] M. Petkovic, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C.S. Pereira, Ionic liquids: A pathway to environmental acceptability, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011). <https://doi.org/10.1039/c004968a>.
- [143] M.D. Joyce, M.C. Jennings, C.N. Santiago, M.H. Fletcher, W.M. Wuest, K.P. Minbiole, Natural product-derived quaternary ammonium compounds with potent antimicrobial activity, *J. Antibiot.* 69 (2016). <https://doi.org/10.1038/ja.2015.107>.
- [144] C.R. Birnie, D. Malamud, R.L. Schnaare, Antimicrobial evaluation of N-Alkyl betaines and N-Alkyl-N,N-dimethylamine oxides with variations in chain length, *Antimicrob. Agents Chemother.* 44 (2000). <https://doi.org/10.1128/AAC.44.9.2514-2517.2000>.
- [145] M.T. Garcia, I. Ribosa, J.J. González, F. Comelles, Surface activity, self-aggregation and antimicrobial activity of cationic mixtures of surface active imidazolium- or pyridinium-based ionic liquids and sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate, *J. Mol. Liq.* 303 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112637>.
- [146] M.T. Garcia, I. Ribosa, L. Perez, A. Manresa, F. Comelles, Aggregation behavior and antimicrobial activity of ester-functionalized imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution, *Langmuir* 29 (2013). <https://doi.org/10.1021/la304752e>.
- [147] M.K. Ali, R.M. Moshikur, M. Goto, Application of Ionic Liquids in Drug Delivery, 1st ed. 2021. Springer.

- [148] Z. Li, Y. Ma, K. Zhao, C. Zhang, Y. Gao, F. Du, Regulating Droplet Impact and Wetting Behaviors on Hydrophobic Weed Leaves by a Double-Chain Cationic Surfactant, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08883>.
- [149] A. Parus, W. Wilms, V. Verkhovetska, G. Framski, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, B. Strzemiecka, A. Borkowski, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, Transformation of herbicides into dual function quaternary tropinium salts, *New J. Chem.* 44 (2020). <https://doi.org/10.1039/d0nj01597k>.
- [150] T. Nazemi, R. Sadeghi, Effect of polar organic solvents on the surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous solutions and comparison with the traditional cationic surfactant dodecyltrimethylammonium bromide, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 462 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.010>.
- [151] B. Dong, X. Zhao, L. Zheng, J. Zhang, N. Li, T. Inoue, Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.001>.
- [152] I. Yuli, I. Tzafrir, P. Salama, Compatibility Investigation of Cationic Surfactants with Anionic Species, *Cosmetics* 10 (2023). <https://doi.org/10.3390/cosmetics10020045>.
- [153] V. Chauhan, R. Kamboj, S.P. Singh Rana, T. Kaur, G. Kaur, S. Singh, T.S. Kang, Aggregation behavior of non-cytotoxic ester functionalized morpholinium based ionic liquids in aqueous media, *J. Colloid Interface Sci.* 446 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.044>.
- [154] O.A. El Seoud, P.A.R. Pires, T. Abdel-Moghny, E.L. Bastos, Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.028>.
- [155] I. Čobanov, B. Šarac, Ž. Medoš, M. Vraneš, S. Gadžurić, N. Zec, M. Bešter-Rogač, Effect of cationic structure of surface active ionic liquids on their micellization: A thermodynamic study, *J. Mol. Liq.* 271 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.152>.
- [156] A.B. Mirgorodskaya, R.A. Kushnazarova, N.L. Sharonova, A.M. Rakhmaeva, A.A. Tyryshkina, D.M. Kuznetsov, E.N. Nikitin, L.Y. Zakharova, New piperidinium surfactants with a benzyl fragment in the head group: aggregation properties and the possibility of using to control plant pathogens, *Russ. Chem. Bull.* 71 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3578-z>.
- [157] A. Bhadani, T. Okano, T. Ogura, T. Misono, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, Structural features and surfactant properties of core-shell type micellar aggregates formed by gemini piperidinium surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 494 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.073>.
- [158] R.A. Kushnazarova, A.B. Mirgorodskaya, D.M. Kuznetsov, A.A. Tyryshkina, A.D. Voloshina, S.K. Gumerova, O.A. Lenina, E.N. Nikitin, L.Y. Zakharova, Modulation of aggregation behavior, antimicrobial properties and catalytic activity of piperidinium surfactants by modifying their head group with a polar fragment, *J. Mol. Liq.* 336 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116318>.
- [159] C. Dai, M. Du, Y. Liu, S. Wang, J. Zhao, A. Chen, D. Peng, M. Zhao, Aggregation behavior of long-chain piperidinium ionic liquids in ethylammonium nitrate, *Molecules* 19 (2014). <https://doi.org/10.3390/molecules191220157>.
- [160] M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012). <https://doi.org/10.1039/c1cs15146k>.
- [161] N.K. Paul, T. Mercer, H. Al-Mughaid, D.G. Marangoni, M.J. McAlduff, K. Singh, T.B. Grindley, Synthesis and properties of multiheaded and multitailed surfactants based on tripentaerythritol, *Can. J. Chem.* 93 (2015). <https://doi.org/10.1139/cjc-2014-0342>.

- [162] H.B. Klevens, Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 30 (1953). <https://doi.org/10.1007/BF02635002>.
- [163] A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, Activity and thermodynamic parameters of some surfactants adsorption at the water-air interface, *Fluid Ph. Equilib.* 318 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.01.014>.
- [164] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, Thermodynamic parameters of some biosurfactants and surfactants adsorption at water-air interface, *J. Mol. Liq.* 243 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.042>.
- [165] K. Koch, M. Bennemann, H.F. Bohn, D.C. Albach, W. Barthlott, Surface microstructures of daisy florets (Asteraceae) and characterization of their anisotropic wetting, *Bioinspir. Biomim.* 8 (2013). <https://doi.org/10.1088/1748-3182/8/3/036005>.
- [166] J. Jeevahan, M. Chandrasekaran, G. Britto Joseph, R.B. Durairaj, G. Mageshwaran, Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges, *J. Coat. Technol. Res.* 15 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0011-x>.
- [167] S. Rana, J.K. Kamboj, V. Gandhi, Living life the natural way - Wheatgrass and health, *Funct. Foods Health Dis.* 1 (2011). <https://doi.org/10.31989/ffhd.v1i11.112>.
- [168] K. Dewitte, S. Landschoot, J. Carrette, K. Audenaert, V. Derycke, J. Latré, P. Vermeir, G. Haesaert, The potential of Brassicaceae biofumigant crops to manage *Pleiochaeta setosa* in sustainable lupin cultivation, *Biol. Con.* 132 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.biocontrol.2019.02.020>.
- [169] L. Talgre, E. Lauringson, A. Makke, R. Lauk, Biomass production and nutrient binding of catch crops, *Zemdirbyste* 98 (2011).
- [170] H. Qin, G.J. King, P. Borpatragohain, J. Zou, Developing multifunctional crops by engineering Brassicaceae glucosinolate pathways, *Plant Commun.* 4 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.xplc.2023.100565>.
- [171] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces, *Soft Matter* 4 (2008). <https://doi.org/10.1039/b804854a>.
- [172] G.Q. Ramos, M.D. da Fonseca de Albuquerque, J.L.P. Ferreira, E.A. Cotta, H.D. da Fonseca Filho, Wettability and morphology of the leaf surface in cashew tree from the Amazon, Northern Brazil, *Acta Sci. Biol. Sci.* 38 (2016). <https://doi.org/10.4025/actascibiolsci.v38i2.30806>.
- [173] X. Zhan, B. Jin, Q. Zhang, F. Chen, Design and Applications of Multifunctional Super-Wetting Materials, *Prog. Chem.* 30 (2018). <https://doi.org/10.7536/PC170816>.
- [174] L. Liu, S. Wang, X. Zeng, P. Pi, X. Wen, Dropwise Condensation by Nanoengineered Surfaces: Design, Mechanism, and Enhancing Strategies, *Adv. Mater. Interfaces* 8 (2021). <https://doi.org/10.1002/admi.202101603>.
- [175] M. Villegas, Y. Zhang, N. Abu Jarad, L. Soleymani, T.F. Didar, Liquid-Infused Surfaces: A Review of Theory, Design, and Applications, *ACS Nano* 13 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04129>.
- [176] M. Yi, L. Liu, L. Wu, X. Li, Research on sliding angles of water droplets on the hierarchical structured superhydrophobic surfaces, *Appl. Phys. A* 126 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3137-0>.
- [177] M. Badv, I.H. Jaffer, J.I. Weitz, T.F. Didar, An omniphobic lubricant-infused coating produced by chemical vapor deposition of hydrophobic organosilanes attenuates clotting on catheter surfaces, *Sci. Rep.* 7 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12149-1>.
- [178] T.E. Sintra, M. Vilas, M. Martins, S.P.M. Ventura, A.I.M.C. Lobo Ferreira, L.M.N.B.F. Santos, F.J.M. Gonçalves, E. Tojo, J.A.P. Coutinho, Synthesis and Characterization of Surface-Active Ionic Liquids Used in the Disruption of *Escherichia Coli* Cells, *ChemPhysChem* 20 (2019). <https://doi.org/10.1002/cphc.201801127>.
- [179] C. Kolbeck, I. Niedermaier, A. Deyko, K.R.J. Lovelock, N. Taccardi, W. Wei, P. Wasserscheid, F. Maier, H.P. Steinrück, Influence of substituents and functional groups on

- the surface composition of ionic liquids, *Chem. Eur. J.* 20 (2014). <https://doi.org/10.1002/chem.201304549>.
- [180] M. Kharazi, J. Saien, Upgrading the Properties of the Crude Oil-Water System for EOR with Simultaneous Effects of a Homologous Series of NanoGemini Surface-Active Ionic Liquids, Electrolytes, and pH, *ACS Omega* 7 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04741>.
- [181] M. Kharazi, J. Saien, S. Asadabadi, Review on Amphiphilic Ionic Liquids as New Surfactants: From Fundamentals to Applications, *Top. Curr. Chem.* 380 (2022). <https://doi.org/10.1007/s41061-021-00362-6>.
- [182] J. Saien, M. Kharazi, V. Pino, I. Pacheco-Fernández, Trends offered by ionic liquid-based surfactants: Applications in stabilization, separation processes, and within the petroleum industry, *Sep. Purif. Rev.* (2022). <https://doi.org/10.1080/15422119.2022.2052094>.
- [183] J. Łuczak, J. Hupka, J. Thöming, C. Jungnickel, Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 329 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.012>.
- [184] A. Selwent, J. Łuczak, Micellar aggregation of Triton X-100 surfactant in imidazolium ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 221 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.081>.
- [185] A. Mezzetta, J. Łuczak, J. Woch, C. Chiappe, J. Nowicki, L. Guazzelli, Surface active fatty acid ILs: Influence of the hydrophobic tail and/or the imidazolium hydroxyl functionalization on aggregates formation, *J. Mol. Liq.* 289 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111155>.
- [186] F.E. Taylor, L.G. Davies, A.H. Cobb, An analysis of the epicuticular wax of *Chenopodium album* leaves in relation to environmental change, leaf wettability and the penetration of the herbicide bentazone, *Ann. Appl. Biol.* 98 (1981). <https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.1981.tb00779.x>.
- [187] X. Gou, Z. Guo, Superhydrophobic Plant Leaves: The Variation in Surface Morphologies and Wettability during the Vegetation Period, *Langmuir* 35 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03996>.
- [188] H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, T. Kato, Comparison between dicationic and monocationic ionic liquids: Liquid density, thermal properties, surface tension, and shear viscosity, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011). <https://doi.org/10.1021/je2000183>.
- [189] Q.Q. Baltazar, J. Chandawalla, K. Sawyer, J.L. Anderson, Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 302 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.012>.
- [190] Y. Jin, L. Wang, T. Wang, P. Chen, Y. Bi, L. Yu, Aggregation behavior of dodecylsulfonate-based surface active ionic liquids in water, *J. Mol. Liq.* 212 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.049>.
- [191] A. Bera, T. Kumar, K. Ojha, A. Mandal, Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029>.
- [192] B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue, Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution, *Langmuir* 23 (2007). <https://doi.org/10.1021/la0633029>.
- [193] A. Zdziennicka, J. Krawczyk, K. Szymczyk, B. Jańczuk, Macroscopic and microscopic properties of some surfactants and biosurfactants, *Int. J. Mol. Sci.* 19 (2018). <https://doi.org/10.3390/ijms19071934>.
- [194] B. Jańczuk, J.A.M. Sierra, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, W. Wójcik, Properties of decylammonium chloride and cesium perfluorooctanoate at interfaces and standard free energy of their adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 192 (1997). <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5054>.

- [195] N.N. Patel, S.S. Soni, N. Patel, K. Patel, V.K. Patel, D. Sharma, S.H. Panjabi, Synthesis, Self-Aggregation, Surface Characteristics, Electrochemical Property, Micelle Size, and Antimicrobial Activity of a Halogen-Free Picoline-Based Surface-Active Ionic Liquid, *ACS Omega* 7 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02612>.
- [196] K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, The standard free energy of surfactant adsorption at air/water and oil/water interfaces: Theoretical vs. empirical approaches, *Colloid J.* 74 (2012). <https://doi.org/10.1134/S1061933X12020032>.
- [197] G. Singh, G. Singh, T.S. Kang, Micellization Behavior of Surface Active Ionic Liquids Having Aromatic Counterions in Aqueous Media, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09688>.
- [198] S. Chabba, S. Kumar, V.K. Aswal, T.S. Kang, R.K. Mahajan, Interfacial and aggregation behavior of aqueous mixtures of imidazolium based surface active ionic liquids and anionic surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 472 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.032>.
- [199] X. Wang, J. Liu, L. Yu, J. Jiao, R. Wang, L. Sun, Surface adsorption and micelle formation of imidazolium-based zwitterionic surface active ionic liquids in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 391 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.073>.
- [200] Z.H. Asadov, S.M. Huseynova, G.A. Ahmadova, R.A. Rahimov, S.U. Sharbatov, F.I. Zubkov, R.A. Jafarova, Synthesis, colloidal-chemical and petroleum collecting properties of new counterion coupled gemini surfactants based on hexadecylbis(2-hydroxypropyl)amine and dicarboxylic acids, *J Dispers. Sci. Technol.* 41 (2020) 2063–2071. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1650755>.
- [201] J.-W. Song, M.-C. Ma, L.-W. Fan, Understanding the Temperature Dependence of Contact Angles of Water on a Smooth Hydrophobic Surface under Pressurized Conditions: An Experimental Study, *Langmuir* 36 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01671>.
- [202] J.-W. Song, L.-W. Fan, Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer, *Adv Colloid Interface Sci.* 288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102339>.
- [203] E. Skiba, W.M. Wolf, Commercial phenoxyacetic herbicides control heavy metal uptake by wheat in a divergent way than pure active substances alone, *Environ. Sci. Eur.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1186/s12302-017-0124-y>.
- [204] S.B. Costa-Gutierrez, C. Adler, M. Espinosa-Urgel, R.E. de Cristóbal, *Pseudomonas putida* and its close relatives: mixing and mastering the perfect tune for plants, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 106 (2022) 3351–3367. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-11881-7>.
- [205] Y. Wei, F. Wang, Z. Zhang, C. Ren, Y. Lin, Micellization and thermodynamic study of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids in aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014). <https://doi.org/10.1021/je400861g>.
- [206] L.A. Lyon, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Volumes 1 and 2 Edited by Krister Holmberg (Chalmers University of Technology). John Wiley & Sons: West Sussex. 2002. xii + 1110 pp. \$600.00. ISBN 0-471-49083-0., *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002). <https://doi.org/10.1021/ja025281k>.
- [207] B. Šarac, Ž. Medoš, A. Cognigni, K. Bica, L.-J. Chen, M. Bešter-Rogač, Thermodynamic study for micellization of imidazolium based surface active ionic liquids in water: Effect of alkyl chain length and anions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 532 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.062>.
- [208] H. Cao, Y. Hu, W. Xu, Y. Wang, X. Guo, Recent progress in the assembly behavior of imidazolium-based ionic liquid surfactants, *J. Mol. Liq.* 319 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114354>.
- [209] I. V. Kapitanov, A. Jordan, Y. Karpichev, M. Spulak, L. Perez, A. Kellett, K. Kümmerer, N. Gathergood, Synthesis, self-assembly, bacterial and fungal toxicity, and preliminary biodegradation studies of a series of l-phenylalanine-derived surface-active ionic liquids, *Green Chem.* 21 (2019). <https://doi.org/10.1039/c9gc00030e>.

- [210] J. Łuczak, C. Jungnickel, M. Joskowska, J. Thöming, J. Hupka, Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.017>.
- [211] S.M. Tawfik, Simple one step synthesis of gemini cationic surfactant-based ionic liquids: Physicochemical, surface properties and biological activity, *J. Mol. Liq.* 209 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.054>.
- [212] A.A. Thoppil, B.K. Chennuri, R.L. Gardas, Thermodynamics and micellization behavior of ethanolanmonium carboxylate surface active ionic liquids in aqueous media, *J. Mol. Liq.* 299 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112116>.
- [213] M.J. Rosen, J.H. Mathias, L. Davenport, Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension, interfacial tension, and fluorescence methods, *Langmuir* 15 (1999). <https://doi.org/10.1021/la9904096>.
- [214] D. Majhi, S. V. Dvinskikh, Ion conformation and orientational order in a dicationic ionic liquid crystal studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Sci. Rep.* 11 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85021-y>.
- [215] M.C. van Loosdrecht, J. Lyklema, W. Norde, G. Schraa, A.J. Zehnder, The role of bacterial cell wall hydrophobicity in adhesion., *Appl. Environ. Microbiol.* 53 (1987). <https://doi.org/10.1128/aem.53.8.1893-1897.1987>.
- [216] A. Maneedaeng, S. Phoemboon, P. Chanthasena, N. Chudapongse, Synthesis, interfacial properties, and antimicrobial activity of a new cationic gemini surfactant, *Korean J. Chem. Eng.* 35 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0133-6>.
- [217] L. Caillier, E.T. de Givenchy, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. G ribaldi, F. Guittard, Synthesis and antimicrobial properties of polymerizable quaternary ammoniums, *Eur. J. Med. Chem.* 44 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.03.031>.
- [218] P. Balgav y, F. Dev insky, Cut-off effects in biological activities of surfactants, *Adv. Colloid Interface Sci.* 66 (1996). [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(96\)00295-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(96)00295-3).
- [219] D. Khatua, A. Gupta, J. Dey, Characterization of micelle formation of dodecyldimethyl-N-2-phenoxyethylammonium bromide in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.029>.
- [220] T. Yoshimura, H. Yoshida, A. Ohno, K. Esumi, Physicochemical properties of quaternary ammonium bromide-type trimeric surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 267 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00694-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00694-5).
- [221] G. Basu Ray, I. Chakraborty, S. Ghosh, S.P. Moulik, R. Palepu, Self-aggregation of alkyltrimethylammonium bromides (C10-, C12-, C14-, and C16TAB) and their binary mixtures in aqueous medium: A critical and comprehensive assessment of interfacial behavior and bulk properties with reference to two types of micelle formation, *Langmuir* 21 (2005). <https://doi.org/10.1021/la051509g>.
- [222] S.K. Shah, S.K. Chatterjee, A. Bhattarai, Micellization of cationic surfactants in alcohol — water mixed solvent media, *J. Mol. Liq.* 222 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.098>.
- [223] E.A. Simister, R.K. Thomas, J. Penfold, R. Aveyard, B.P. Binks, P. Cooper, P.D.I. Fletcher, J.R. Lu, A. Sokolowski, Comparison of neutron reflection and surface tension measurements of the surface excess of tetradecyltrimethylammonium bromide layers at the air/water interface, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1383–1388. <https://doi.org/10.1021/j100182a066>.
- [224] R.K. Banjare, M.K. Banjare, S. Panda, Effect of Acetonitrile on the Colloidal Behavior of Conventional Cationic Surfactants: A Combined Conductivity, Surface Tension, Fluorescence and FTIR Study, *J. Solution. Chem.* 49 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00937-4>.

- [225] S. Gao, Z. Song, D. Zhu, F. Lan, Q. Jiang, Synthesis, surface activities, and aggregation behavior of phenyl-containing carboxybetaine surfactants, *RSC Adv.* 58 (2018). <https://doi.org/10.1039/C8RA06217J>.
- [226] N. Joondan, P. Caumul, M. Akerman, S. Jhaumeer-Laulloo, Synthesis, micellisation and interaction of novel quaternary ammonium compounds derived from L-Phenylalanine with 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine as model membrane in relation to their antibacterial activity, and their selectivity over human red blood cells, *Bioorg. Chem.* 58 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2015.01.001>.
- [227] Y. Xie, J. Li, Z. Li, T. Sun, Y. Wang, G. Qu, The adsorption and aggregation properties of dendritic cationic tetrameric surfactants, *RSC Adv.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ra06900j>.
- [228] M. Kostag, K. Jedvert, C. Achtel, T. Heinze, O.A. El Seoud, Recent advances in solvents for the dissolution, shaping and derivatization of cellulose: Quaternary ammonium electrolytes and their solutions in water and molecular solvents, *Molecules* 23 (2018). <https://doi.org/10.3390/molecules23030511>.
- [229] H.E. Ríos, J. González-Navarrete, M.L. Peña, C.D. Sagredo, M.D. Urzúa, Adsorption of poly-2-(dimethylamino) ethylmethacrylate-N-alkyl quaternized at the water/chloroform interface, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 364 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.037>.
- [230] D. Feng, Y. Zhang, Q. Chen, J. Wang, B. Li, Y. Feng, Synthesis and surface activities of amidobetaine surfactants with ultra-long unsaturated hydrophobic chains, *J Surfactants Deterg.* 15 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11743-012-1359-7>.
- [231] F.M. Menger, C.A. Littau, Gemini Surfactants: A New Class of Self-Assembling Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993). <https://doi.org/10.1021/ja00075a025>.
- [232] P. Kékicheff, C. Contal, Cationic-Surfactant-Coated Mica Surfaces below the Critical Micellar Concentration: 1. Patchy Structures As Revealed by Peak Force Tapping AFM Mode, *Langmuir* 35 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03781>.
- [233] R. Vanyúr, L. Biczók, Z. Miskolczy, Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 299 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.049>

8. AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

Publikacje naukowe

1. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, A. Fojutowski, A. Kropacz, A. Lewandowska, K. Kaźmierczak, K. Materna, Imidazolium surface-active ionic liquids as antifungal agents in wood protection, *Journal of Molecular Liquids* 124247 (2024) 1-20.
2. **M. Wojcieszak**, D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna, Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties, *Molecules* 29 (2024) 1-17.
3. P. Przybył, **M. Wojcieszak**, D.K. Kaczmarek, D. Jankowski, K. Materna, A novel approach to mixed micelles formation: study the interactions between bis-quaternary ammonium salts and nonionic surfactant Triton X-100, *Tenside Surfactants Detergents* 61(1) (2024) 1-9.
4. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, The influence of herbicidal anions on chemical shifts in NMR, phytotoxicity and surface properties of pyrrolidinium surface-active ionic liquids (2023).
5. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, K. Materna, Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents, *RSC Advances* 13 (2023) 34782-34797.
6. D. K. Kaczmarek, A. Pacholak, N. Burlaga, **M. Wojcieszak**, K. Materna, D. Kruszka, P. Dąbrowski, K. Sobańska, E. Kaczorek, Dicationic Ionic Liquids with an Indole-3-butyrate Anion-Plant Growth Stimulation and Ecotoxicological Evaluations, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 11 (2023) 13282-13297.
7. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna, Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents, *Journal of Molecular Liquids* 383 (2023) 1-10.
8. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna, Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control, *Journal Agriculture and Food Chemistry* 71 (2023) 4550-4560.
9. **M. Wojcieszak**, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna, Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids* 374 (2023) 1-8.
10. A. Kubiak, **M. Wojcieszak**, H. Fuks, E. Gabala, K. Materna, M. Sikorski, T. Jesionowski, A novel rapid microwave crystallization of photocatalysts for practical utility on the removal of phenol derivatives, *Ceramics International* 49 (2023) 9104-9114.
11. Kruszelnicka, M. Michałkiewicz, D. Ginter-Kramarczyk, P. Muszyński, K. Materna, **M. Wojcieszak**, K. Mizera, J. Ryszkowska, Spent Coffee as a Composite Filler for Wastewater Treatment, *Materials* 16 (2023) 1-18.
12. K. Dopierała, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Effect of 1-alkyl-1-methylpiperidinium bromides on lipids of fungal plasma membrane and lung surfactant, *Chemistry and Physics of Lipids* 248 (2022) 1-24.
13. **M. Wojcieszak**, B. Krupa, A. Syguda, F. Walkiewicz, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna, Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids, *Journal of Molecular Liquids* 362 (2022) 1-14.

14. D. K. Kaczmarek, D. Gwiazdowska, K. Marchwińska, T. Klejdysz, **M. Wojcieszak**, K. Materna, J. Pernak, Amino acid-based dicationic ionic liquids as complex crop protection agents, *Journal of Molecular Liquids* 360 (2022) 1-13.
15. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, K. Krzyżlak, A. Siarkiewicz, T. Klejdysz, K. Materna, Surface properties of dicationic ionic liquids and correlation with biological activity, *Tenside Surfactants Detergents* 59 (2022) 294-304.
16. Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, **M. Wojcieszak**, F. Walkiewicz, J. Podemski, K. Jaroch, B. Bojko, M. Materna, J. Krysiński, Antimicrobial and Cytotoxic Activity of Novel Imidazolium-Based Ionic Liquids, *Molecules* 27 (2022) 1-16.
17. T. Rzemieniecki, **M. Wojcieszak**, K. Materna, T. Praczyk, J. Pernak, Synthetic auxin-based double salt ionic liquids as herbicides with improved physicochemical properties and biological activity, *Journal of Molecular Liquids* 334 (2021) 1-15.
18. D. Szymaniak, T. Kleiber, **M. Wojcieszak**, K. Materna, J. Pernak, Conversion of L-Tryptophan Derivatives into Biologically Active Amino Acid Ionic Liquids, *ChemistrySelect* 6 (2021) 5614-5621.
19. D. K. Kaczmarek, D. Gwiazdowska, K. Juś, T. Klejdysz, **M. Wojcieszak**, K. Materna, J. Pernak, Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants, *New Journal of Chemistry* 45(2021) 6344-6355.
20. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, M. Woźniak-Karczewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, Double-Action Herbicidal Ionic Liquids Based on Dicamba Esterquats with 4-CPA, 2,4-D, MCPA, MCPP, and Clopyralid Anions, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2020) 14584-14594.

Patenty

1. J. Pernak, K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Herbicydowe cieczy jonowe z kationem na bazie morfoliny i anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki zwalczające chwasty, data udzielenia prawa 20.12.2022 r., Pat. 242575.
2. J. Pernak, K. Materna, D. K. Kaczmarek, **M. Wojcieszak**, Nowe cieczy jonowe z kationem alkilo(karbosymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem bis(2-etyloheksylo)fosforanowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze, 23.03.2023 r., Pat. 243064.
3. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, K. Materna, **M. Wojcieszak**, Nowe cieczy jonowe z kationem dodecylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki myjące, 24.11.2022 r., Pat. 242406.
4. J. Pernak, K. Materna, D. K. Kaczmarek, **M. Wojcieszak**, Nowe cieczy jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze, 13.01.2023 r., Pat. 242679.
5. J. Pernak, T. Praczyk, K. Materna, A. Sroka, T. Rzemieniecki, **M. Wojcieszak**, Herbicydowe cieczy jonowe z kationem alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetylo-amoniowym i anionem (R)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy, 24.02.2022 r., Pat. 240649.
6. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Herbicydowe imidazoliowe cieczy jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze, 11.07.2023 r., Pat. 243669.

7. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, 07.2023 r., Pat. 243670.
8. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, 11.07.2023 r., Pat. 243671.
9. K. Materna, A. Syguda, **M. Wojcieszak**, Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, 17.08.2023 r., Pat. 243903.
10. J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, **M. Wojcieszak**, Herbicydowe 1-alkilopirydyniowe ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze, 23.05.2023 r., Pat. 243363.
11. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, K. Materna, **M. Wojcieszak**, Nowe preparaty herbicydowe na bazie cieczy jonowych z kationem 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(okso)]-bis[decylodimetylo-2-oksoetanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2- metoksy)benzoesanowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako preparaty chwastobójcze, data zgłoszenia 22.11.2021 r., 05.09.2023 r., Pat. 244080.

Zgłoszenia patentowe

1. J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, **M. Wojcieszak**, 27.11.2021 r., P.439662.
2. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, K. Materna, **M. Wojcieszak**, 06.05.2021 r., P.437806.
3. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, **M. Wojcieszak**, 06.05.2021 r., P.437807.
4. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, K. Materna, **M. Wojcieszak**, 06.05.2021 r., P.437804.
5. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, K. Materna, **M. Wojcieszak**, 06.05.2021 r., P.437805.
6. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, J. Pernak, 24.06.2022 r., P. 441538.
7. **M. Wojcieszak**, A. Skrzypczak, K. Materna, J. Krysiński, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 03.02.2022 r., P. 440297.
8. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, M. Materna, J. Pernak, 20.10.2022 r., P.442586.
9. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, J. Rodojewska, M. Materna, J. Pernak, 09.03.2022 r., P.440596.
10. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, 10.11.2023 r., P.446699.
11. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, 03.01.2024 r., P.447460.
12. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, 03.01.2024 r., P.447462.
13. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 02.04.2024 r., P.448161.
14. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 02.04.2024 r., P.448164.
15. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 02.04.2024 r., P.448163.
16. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 02.04.2024 r., P.448162.
17. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 02.04.2024 r., P.448165.
18. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, Ł. Pałkowski, M. Karolak, 02.04.2024 r., P.448166.
19. A. Syguda, **M. Wojcieszak**, K. Materna, 02.04.2024 r., P.448171.

Rozdziały w recenzowanych monografiach pokonferencyjnych

1. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, A. Syguda, K. Materna, Analiza właściwości powierzchniowych cieczy jonowych na bazie kwasu (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego, Młodzi Naukowcy 2.0 Tom II, Wydawnictwo Fundacji Centrum Badań Socjologicznych 2022, 100-111, Szczecin 2022 r., ISBN 978-83-966582-4-1.

2. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, D. Szymaniak, T. Rzemieniecki, A. Syguda, K. Materna, Asocjacja jonów w roztworach wodnych herbicydowych cieczy jonowych, Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauki. Tom 2. Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, 10 stron, Toruń 2022 r., ISBN 978-83-231-4501-1.
3. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych, Badania i osiągnięcia z zakresu nauk przyrodniczych, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL 2021, 130-139, Lublin 2021 r., ISBN 978-83-66489-69-1.
4. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Właściwości powierzchniowe piperydyniowych cieczy jonowych, Alfa i Omega Tom IV, Wydawnictwo Mateusz Weiland Network Solutions 2021, Słupsk 2021 r., ISBN 978-83-63216-53-5.
5. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Właściwości zwilżające wybranych herbicydowych cieczy jonowych, Zagadnienia Aktualnie Poruszane Przez Młodych Naukowców, Wydawnictwo Creativetime 2020, 140-146, Kraków 2020 r., ISBN 978-83-63058-97-5.
6. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wpływ dodatku soli nieorganicznych na właściwości powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów niejonowych z ugrupowaniem polioksyetylenowym, Zagadnienia Aktualnie Poruszane Przez Młodych Naukowców, Wydawnictwo Creativetime 2020, 146-151, Kraków 2020 r., ISBN 978-83-63058-97-5.
7. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Badanie właściwości powierzchniowych cieczy jonowych z anionem 3,6-dichlorometoksybenzoesanowym, Zagadnienia Aktualnie Poruszane Przez Młodych Naukowców, Wydawnictwo Creativetime 2020, 151-157, Kraków 2020 r., ISBN 978-83-63058-97-5
8. **M. Wojcieszak**, K. Kawecka, K. Materna, Właściwości zwilżające wybranych surfaktantów niejonowych z ugrupowaniem oksyetylenowym, Wybrane Zagadnienia z Zakresu Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL 2020, Lublin 2020 r., ISBN 978-83-66489-25-7.
9. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Asocjacja jonów w wodnych roztworach cieczy jonowych z anionem MCPA, Poszerzamy Horyzonty Tom XX cz. II, Wydawnictwo Mateusz Weiland Network Solutions 2021, Słupsk 2020 r., ISBN 978-83-63216-35-1.
10. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Aktywność powierzchniowa morfoliniowych cieczy jonowych, Zagadnienia Aktualnie Poruszane Przez Młodych Naukowców, Wydawnictwo Creativetime 2020, 134-140, Kraków 2020 r., ISBN 978-83-63058-97-5.
11. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Właściwości powierzchniowe herbicydowych cieczy jonowych a anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie 2020, 277-289, Szczecin 2020 r., ISBN 978-83-7663-312-1.
12. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz, M. Niemczak, K. Materna, Właściwości powierzchniowe polioksyetylenowanych pochodnych 2-etyloheksanolu, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie 2019, 238-248, Szczecin 2019 r., ISBN 978-83-7663-296-4.
13. P. Przybył, **M. Wojcieszak**, F. Walkiewicz, D. K. Kaczmarek, W. Stachowiak, K. Materna, Charakterystyka i zastosowanie ekstraktów roślinnych pozyskanych ze skórki pomarańczy, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2022, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie 2022, 131-139, Szczecin 2022 r., ISBN 978-83-7663-352-7.

Wystąpienia konferencyjne

Komunikaty wygłoszone na konferencjach krajowych

1. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, M. Materna, Aktywność powierzchniowa cieczy jonowych z anionem o właściwościach chwastobójczych, Konferencja Naukowa „Wpływ zmian środowiskowych na człowieka”, 31.10.2021 r. (on-line).
2. **M. Wojcieszak**, W. Stachowiak, D. K. Kaczmarek, K. Materna, Właściwości powierzchniowe cieczy jonowych o aktywności detergentnej, VII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, Polska, 23-27.05.2022 r.
3. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, K. Materna, Właściwości powierzchniowe związków aktywnych biologicznie, II Międzynarodowa Konferencja Multidyscyplinarna MKDUS 2.0.22-24.06.2022 r. (on-line).
4. **M. Wojcieszak**, W. Stachowiak, A. Syguda, K. Materna, Asocjacja micelarna w wodnych roztworach cieczy jonowych, III Edycja Studenckiej Konferencji Nauk Ścisłych im. prof. Antoniego Hoborskiego, 14.11.2020 r. (on-line).
5. **M. Wojcieszak**, Sz. Jarosz, A. Syguda, K. Materna, Właściwości zwilżające roztworów zawierających pochodne D-sorbitu, Nowe Trendy w Badaniach Naukowych- Wystąpienie Młodego Naukowca- Edycja III, 26-28.02.2021 r. (on-line).
6. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Właściwości powierzchniowe oksyetylatów, Omnibus cz. XII, Kraków, Polska, 27.09.2021 r.
7. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Aktywność powierzchniowa morfoliniowych i piperydyniowych cieczy jonowych, Ogólnopolska Konferencja Interdyscyplinarna „Alfa i. Omega cz. IV”, 07.08.2021 r. (on-line).
8. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Esterquaty z anionem herbicydowym jako związki o aktywności powierzchniowej, Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce 2020, 15.11.2020 r. (on-line).
9. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Tworzenie agregatów w wodnych roztworach cieczy jonowych, Ogólnopolska konferencja naukowa. Nauki przyrodnicze na rzecz człowieka i środowiska, 27.10. 2020 r. (on-line).
10. **M. Wojcieszak**, W. Stachowiak, A. Syguda, K. Materna, Właściwości powierzchniowe herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, Ogólnopolska konferencja naukowa „Blżej chemii”, 09-10.01.2021 r. (on-line).
11. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wpływ alkoholu krótkołańcuchowego na krytyczne stężenie micelizacji wybranych cieczy jonowych, Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Współczesne problemy”, 28-29.11.2020 r. (on-line).
12. **M. Wojcieszak**, W. Stachowiak, D. Szymaniak, A. Syguda, K. Materna, Asocjacja micelarna w wodnych roztworach morfoliniowych oraz piperydyniowych cieczy jonowych, VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, 10.05.2021 r. (on-line).
13. **M. Wojcieszak**, D. Szymaniak, T. Rzemieniecki, A. Syguda, K. Materna, Asocjacja jonów w roztworach wodnych herbicydowych cieczy jonowych, Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, 07.09.2020 r. (on-line).
14. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Badanie właściwości powierzchniowych cieczy jonowych z anionem 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowym, Analiza zagadnienia, analiza wyników-Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja II, 01-02.04. 2020 r. (on-line).

15. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wpływ dodatku alkoholi alifatycznych na aktywność powierzchniową esterquatów z podstawnikiem i anionem herbicydowym, *Nowe Trendy w badaniach naukowych- Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja I*, 20-21.06.2020 r. (on-line).
16. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Aktywność powierzchniowa morfoliniowych cieczy jonowych, *Nowe Trendy w badaniach naukowych- Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja I*, 20-21.06.2020 r. (on-line).
17. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Właściwości powierzchniowe cieczy jonowych z kationem 4,4-didecylomorfoliniowym, *I Pomorskie Sympozjum Chemików*, 26.09.2020 r. (on-line).
18. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Asocjacja jonów w wodnych roztworach cieczy jonowych z anionem MCPA, *Poszerzamy Horyzonty*, 23.08.2020 r. (on-line).
19. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Esterquaty z podstawnikiem herbicydowym jako aktywne powierzchniowo cieczy jonowe, *II Seminarium Młodych Naukowców pt. Nowoczesne Trendy i wyzwania w Inżynierii Chemicznej*, Poznań, Polska, 13-14.01.2020 r.
20. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Analiza właściwości powierzchniowych herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, *V Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików*, 14-22.05.2020 r. (on-line).
21. A. Kraśkiewicz, **M. Wojcieszak**, T. Rzemieniecki, A. Syguda, K. Materna, Ciecze jonowe jako związki o budowie amfifilowej, *VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików*, 10.05.2021 r. (on-line).

Postery na konferencjach międzynarodowych

1. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, P. Przybył, K. Materna, The role of surface-active ionic liquids as potential disinfectants and cleaning agents, *SEPAWA® CONGRESS 2021 in Berlin: (European Detergents Conference)*, Berlin, Niemcy, 13-15.10.2023 r.
2. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Siwińska-Ciesielczyk, K. Materna, Herbicidal ionic liquids as modern surface-active agents, *23rd International Symposium on Surfactants in Solution 2022*, Lublin, Polska, 11-16.09.2022 r.
3. **M. Wojcieszak**, A. Skrzypczak, Ł. Pałkowski, M. Karolak, J. Krysiński, K. Materna, Surface active ionic liquids: their properties and potential application in medicine and pharmacy, *23rd International Symposium on Surfactants in Solution 2022*, Lublin, Polska, 11-16.09.2022 r.
4. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, K. Materna, Surface properties of dicationic ionic liquids based on natural anions, *SEPAWA® CONGRESS 2022 in Berlin: (European Detergents Conference)*, Berlin, Niemcy, 26.10.2022 r.
5. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Surface properties of morpholinium herbicidal ionic liquids, *SEPAWA® CONGRESS 2021 in Berlin: (European Detergents Conference)*, Berlin, Niemcy, 13-15.10.2021 r.
6. **M. Wojcieszak**, A. Skrzypczak, K. Materna, Surface activity of imidazolium based ionic liquids, *2nd European Sample Preparation Conference (EuSP2022)*, 14-16.03.2021 r. (on-line).
7. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Ionic liquids as modern amphiphilic structural compounds, *SEPAWA® CONGRESS 2020 in Berlin: (European Detergents Conference)*, Berlin, Niemcy, 28-30.10.2020 r.

8. **M. Wojcieszak**, W. Stachowiak, A. Syguda, K. Materna, Surface activity of herbicidal ionic liquids based on Dicamba Esterquats with 4-CPA, 2,4-D, MCPA, MCPP and Clopyralid anions, Formative Formulation 2, RSC Royal Society of Chemistry, 02.03.2021 r. (on-line).
9. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Surface activity of polyoxethylene derivatives of 2-ethylhexanol, SEPAWA[®] CONGRESS 2019 in Berlin: (European Detergents Conference), Berlin, Niemcy, 23.10.2019 r.
10. K. Kaźmierczak, **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Evaluation of surface properties of surface-active ionic liquids based on pelargonic acid, The 1st International Student Conference on industrial pharmacy, Poznań, Poland, 06-07-12.2023 r.
11. P. Przybył, **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, K. Materna, Influence of cation type on the surface properties of herbicidal ionic liquids, SEPAWA[®] CONGRESS 2021 in Berlin: (European Detergents Conference), Berlin, Niemcy, 13-15.10.2023 r.

Postery na konferencjach krajowych

1. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Czy aktywne powierzchniowo cieczy jonowe na bazie kwasu kaprylowego mogą stanowić alternatywę dla tradycyjnych kationowych surfaktantów? Ogólnopolska konferencja naukowa Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów, Kędzierzyn-Koźle, Polska 12.04.2024 r.
2. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, P. Przybył, K. Materna, Ocena aktywności powierzchniowej piperydyniowych cieczy jonowych o potencjalnym zastosowaniu jako środki zwalczające chwasty, VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, Polska, 16.05.2023 r.
3. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, P. Przybył, K. Materna, Analiza aktywności powierzchniowych cieczy jonowych z anionem herbicydowym, Konferencja Naukowa PUTChemikon, Poznań, Polska, 06.05.2023 r.
4. **M. Wojcieszak**, A. Skrzypczak, Ł. Pałkowski, M. Karolak, J. Krysiński, K. Materna, Badanie aktywności powierzchniowej mono- i dokationowych cieczy jonowych, IV Wielkopolskie Seminarium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg 2022, Poznań, Polska, 03.12.2022 r.
5. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wykorzystanie wodnych układów dwufazowych do separacji różu helionowego, Nowe Trendy w Badaniach Naukowych. Wystąpienie Młodego Naukowca-Educja III, 26.28.02.2021.r. (on-line).
6. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wykorzystanie układów dwufazowych do separacji barwników, Nowe Trendy w Badaniach Naukowych. Wystąpienie Młodego Naukowca-Educja III, 26.28.02.2021.r. (on-line).
7. **M. Wojcieszak**, W. Stachowiak, T. Rzemieniecki, K. Materna, Podwójne herbicydowe cieczy jonowe jako związki aktywne powierzchniowo, VIII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, Polska, 24.09.2021 r.
8. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wykorzystanie ekstrakcji dwufazowej do separacji barwników azowych z roztworów wodnych, III Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20-21.03.2021 r. (on-line).
9. **M. Wojcieszak**, J. Antos, K. Materna, Badanie właściwości powierzchniowych wybranych surfaktantów niejonowych z ugrupowaniem oksyetylenowym, XII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2020 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, 24-27.09.2020 r. (on-line).

10. **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, D. Szymaniak, T. Rzemieniecki, A. Syguda, K. Materna, Zjawisko zmętnienia w roztworach związków powierzchniowo czynnych, Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, 07.09.2020 r. (on-line).
11. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Wpływ dodatku soli nieorganicznych na właściwości powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów z ugrupowaniem polioksyetylenowym, Analiza zagadnienia, analiza wyników-Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja II, 01-02.04.2020 r. (on-line).
12. **M. Wojcieszak**, K. Materna, Sole imidazoliowe jako aktywne powierzchniowo ciecze jonowe, III Wielkopolskie Seminarium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg 2019, Poznań, Polska, 07.12.2019 r.
13. **M. Wojcieszak**, N. Wojciechowska, K. Materna, Sacharyniany jako słodkie ciecze jonowe o aktywności powierzchniowej, 8th Edition of the conference for young scientists. Science beyond disciplines, Chorzów, Polska, 19-20.09.2019 r.
14. **M. Wojcieszak**, Sz. Szablewski, K. Materna, Badanie właściwości powierzchniowych wybranych soli morfoliniowych, VI Konferencja. Związki biologicznie czynne: aktywność struktura, synteza, Białystok, Polska, 27-29.06.2019 r.
15. **M. Wojcieszak**, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, D. Czuryškiewicz, K. Materna, Właściwości powierzchniowe surfaktantów niejonowych z ugrupowaniem oksyetylowym, IV Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, Polska 14.05.2019 r.
16. **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe jako zamienniki konwencjonalnych kationowych surfaktantów, Kryształki Molekularne 2023, Poznań, Polska 13-15.09.2023 r.
17. Sz. Jarosz, **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, K. Materna, Badanie właściwości zwilżających cieczy jonowych przeznaczonych do zwalczania chwastów, IV Wielkopolskie Seminarium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg 2022, Poznań, Polska, 03.12.2022 r.
18. P. Przybył, **M. Wojcieszak**, D. K. Kaczmarek, K. Materna, Wpływ rodzaju kationu na właściwości powierzchniowe cieczy o działaniu chwastobójczym, IV Wielkopolskie Seminarium Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, BioOrg 2022, Poznań, Polska, 03.12.2022 r.
19. D. K. Kaczmarek, **M. Wojcieszak**, Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe, XV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, Polska, 20-22.06.2022 r.
20. Sz. Jarosz, **M. Wojcieszak**, A. Syguda, K. Materna, Badanie zwilżalności powierzchni o różnym stopniu hydrofobowości przez roztwory zawierające pochodne D-sorbitu, Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Bliżej Chemii”, 09.10.2021 r. (on-line).

Stypendia i wyjazdy zagraniczne

Stypendium naukowe finansowane przez Rektora Politechniki Poznańskiej dla najlepszych doktorantów 2020/2021, 2021/2022, 2022/2023, 2023/2024.

Szkoła letnia w ramach programu "REUNICE Doctoral Summer School on Sustainable Science" w terminie 10-14.07.2023 r.



9. PUBLIKACJE P1-P6

9.1. PUBLIKACJA P1

Marta Wojcieszak, Barbara Krupa, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michalina
Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna*,
Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids,
J. Mol. Liq. 362 (2022) 1-14

10. OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
mgr inż. Marta Wojcieszak
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: @put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

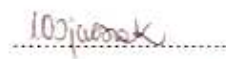
Poznań, dnia 7 kwietnia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że wkład Pana dr hab. Andrzeja Skrzypczaka w powstanie artykułu:

1. **Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids**” Marta Wojcieszak, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Lukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, Katarzyna Materna; Journal of Molecular Liquids, 2023, 374, 1-8,

obejmował zsyntezowanie cieczy jonowych i oczyszczenie związków.


.....
podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP
ul. Berdychowa 4, 60-965 Poznań
e-mail: katarzyna.materna@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 7 kwietnia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułów:

- [1] „Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids” Marta Wojcieszak, Barbara Krupa, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michałina Wilkowska, Maciej Kozak, **Katarzyna Materna**; *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 362, 119750-119764
- [2] „Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids” Marta Wojcieszak, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Łukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, **Katarzyna Materna**; *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374, 1-8
- [3] „Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Siwińska-Cieścieleczyk, Michałina Wilkowska, Maciej Kozak, **Katarzyna Materna**; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550-4560
- [4] „Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Sylwia Zięba, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, **Katarzyna Materna**; *Journal of Molecular Liquids*, 383, 2023, 1-10
- [5] „Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, **Katarzyna Materna**; *RSC Advances*, 2023, 13, 34782-34797
- [6] „Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties” Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Dopierala, **Katarzyna Materna**; *Molecules*, 2024, 29, 1-17

obejmował konsultacje naukowe podczas powstawania wyżej wymienionych publikacji, pomoc merytoryczną podczas konceptualizacji badań, a także weryfikację pod kątem naukowym końcowej wersji manuskryptów.


.....
podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

dr inż. Anna Syguda

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

e-mail: anna.syguda@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 25 kwietnia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułów:

- [1] „Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids” Marta Wojcieszak, Barbara Krupa, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna, *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 362, 119750-119764
- [2] „Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids” Marta Wojcieszak, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Łukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, Katarzyna Materna, *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374, 1-8
- [3] „Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550-4560
- [4] „Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Sylwia Zięba, Adam Mizera, Andrzej Łapiński, Katarzyna Materna, *Journal of Molecular Liquids*, 383, 2023, 1-10
- [5] „Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Katarzyna Materna, *RSC Advances*, 2023, 13, 34782-34797

obejmował: zaprojektowanie związków oraz ich syntezę wraz z opisami umieszczonymi w publikacjach [1], [3-5], opis etapów syntezy w publikacji [2], opis analizy widm NMR w publikacjach [1-5], analiza i opis badań zawartości substancji kationowo czynnej w produktach w publikacjach [1], [3-5], wykonanie i opis badań fitotoksyczności zawartych w publikacjach [1], [3], [4], wykonanie i opis badań właściwości pianotwórczych związków w publikacji [5], aktywny udział w przygotowaniu roztworów do badań AFM w publikacji [5], opis i interpretacja wyników badań dotyczących zawartości wody w produktach w publikacji [5] oraz badania i opis wyników dotyczących temperatur topnienia związków w publikacjach [4] i [5], ponadto aktywny udział w udzielaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów w publikacjach [1], [3-5]

Anna Syguda
podpis



**Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk**
Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 112, 234, fax 61 8684-524
www.ifmpan.poznan.pl

Poznań, March 12, 2024 r.

Assoc. Prof. Andrzej Łapiński, PhD, DSc
Head of Department of Molecular Crystals
Institute of Molecular Physics
Polish Academy of Sciences
tel. 61 8695 201
e-mail: lapinski@ifmpan.poznan.pl

**Statement of participation in the publication
that is part of M. Wojcieszak's doctoral thesis**

Applies publication:

M. Wojcieszak, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna; "Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents", *Journal of Molecular Liquids*. **383**, 122050 (2023).

My contribution to this publication, mentioned above, was related to my participation in research discussions while writing the draft article.

Andrzej Łapiński



**Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk**
Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 112, 234, fax 61 8684-524
www.ifmpan.poznan.pl

Poznań, March 12, 2024 r.

Dr Eng. Sylwia Zięba
Department of Molecular Crystals
Institute of Molecular Physics PAS
tel. 61 8695 275
e-mail: zieba@ifmpan.poznan.pl

Declaration

I hereby certify that my contribution to the publication:

M. Wojcieszak, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna; „Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents”, *Journal of Molecular Liquids*. **383**, 122050 (2023)

consisted in:

- Preparation of FT-IR spectra of the systems studied;
- Analysis of spectroscopic studies of five compounds:
 - *1-Decyl-3-decyloxymethylimidazolium (4-chlorophenoxy)acetate*,
 - *3-Decyloxymethyl-1-methylimidazolium (4-chlorophenoxy)acetate*,
 - *1,3-Didecyloxymethylimidazolium (4-chlorophenoxy)acetate*,
 - *3-Decyl-1-methylimidazolium (4-chlorophenoxy)acetate*,
 - *1-Decyloxymethyl-3-hexyltiomethylimidazolium (4-chlorophenoxy)-acetate*;
- Analysing the thermal stability of the studied compounds using ATE spectra recorded as a function of temperature.

Dr Eng. Sylwia Zięba



Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
tel. 61 8695 112, 234, fax 61 8684-524
www.ifmpan.poznan.pl

Poznań, March 12, 2024 r.

Dr Eng. Adam Mizera
Department of Molecular Crystals
Institute of Molecular Physics PAS
tel. 61 8695 275
e-mail: mizera@ifmpan.poznan.pl

Declaration

I hereby certify that my contribution to the publication:

M. Wojcieszak, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Lapiński, K. Materna; „Effect of surface-active ionic liquids structure on their synthesis, physicochemical properties, and potential use as crop protection agents”, *Journal of Molecular Liquids*. **383**, 122050 (2023)

consisted in:

- theoretical calculation of dipole moments using DFT methods;
- theoretical calculations of vibrational structure using DFT methods.

Dr Eng. Adam Mizera



UNIwersYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Fizyki
Zakład Fizyki Biomedycznej

Prof. dr hab. Maciej Kozak
Kierownik Zakładu Fizyki Biomedycznej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2
61-614 Poznań
mkozak@amu.edu.pl

Poznań, 11/04/2023

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych artykułów:

1. **“Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids”**
Marta Wojcieszak, Barbara Krupa, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michałina Wilkowska, **Maciej Kozak**, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 362, 119750-1 – 119750-14.
2. **“Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control”** Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Słwińska-Ciesielczyk, Michałina Wilkowska, **Maciej Kozak**, Katarzyna Materna; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550 – 4560.

obejmował nadzór merytoryczny nad badaniami w ZFB UAM oraz edycję wstępnej wersji publikacji.

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, tel. +48 61 2673200
mkozak@amu.edu.pl

www.fizyka.amu.edu.pl

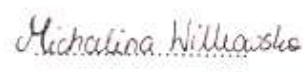
Poznań, dnia 22 marca 2023 r.

mgr Michalina Wilkowska
Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2
61-614 Poznań
Polska

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych artykułów:

“**Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids**” Marta Wojcieszak, Barbara Krupa, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 362, 119750-1 – 119750-14; “**Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control**” Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Siwińska-Ciesieleczyk, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550 – 4560, obejmował przygotowanie otrzymanych próbek na właściwym podłożu oraz pomiary, w tym określenie topografii powierzchni z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM), opis i analizę otrzymanych wyników oraz edycję wstępnej wersji publikacji.


podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof. PP
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 36 26
e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 22 marca 2023 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułu: "**Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control**" Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, **Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk**, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550 – 4560, obejmował wykonanie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej oraz pomocy przy opisie otrzymanych wyników badań.

K. Siwińska-Ciesielczyk

.....
podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
dr inż. Agnieszka Marcinkowska
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3626
e-mail: agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 18 stycznia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych artykułów:

1. **“Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties”** Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Dopierała, Katarzyna Materna; *Molecules*, 2024, 29, 1-17,
2. **“Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids”** Marta Wojcieszak, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Łukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374, 1-8,
3. **“Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control”** Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550 – 4560,

obejmował wsparcie merytoryczne w opisywaniu wyników pomiarów metodą DSC i TGA.

podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
dr Aneta Lewandowska
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3626
e-mail: aneta.b.lewandowska@doctorate.put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 17 stycznia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych artykułów:

1. **“Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties”** Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, **Aneta Lewandowska**, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Dopierała, Katarzyna Materna; *Molecules*, 2024, 29, 1-17,
2. **“Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids”** Marta Wojcieszak, **Aneta Lewandowska**, Agnieszka Marcinkowska, Łukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374, 1-8,
3. **“Synthesis and Surface Properties of Piperidinium-Based Herbicidal Ionic Liquids as a Potential Tool for Weed Control”** Marta Wojcieszak, Anna Syguda, **Aneta Lewandowska**, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71, 11, 4550 – 4560,

obejmował wykonanie i interpretację wyników pomiarów metodą DSC i TGA.

Aneta Lewandowska

podpis

Poznań, dnia 22 stycznia 2024 r.

dr n. farm. Łukasz Pałkowski
Katedra Technologii Postaci Leku
Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych artykułów:

1. **“Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties”** Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Dopierała, Katarzyna Materna; *Molecules*, 2024, 29, 1-17,
2. **“Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents”** Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Katarzyna Materna; *RSC Advances*, 2023, 13, 34782-34797,
3. **“Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids”** Marta Wojcieszak, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Łukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374, 1-8.

obejmował współudział w przeprowadzeniu badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej, wyznaczeniu wartości MIC dla wybranych mikroorganizmów oraz opisanu otrzymanych wyników badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

p.o. Kierownika
Katedry Technologii Postaci Leku

dr Łukasz Pałkowski

.....
podpis

Poznań, dnia 22 stycznia 2024 r.

dr n. farm. Maciej Karolak
Katedra Technologii Postaci Leku
Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie poniższych artykułów:

1. **“Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties”** Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Dopierała, Katarzyna Materna; *Molecules*, 2024, 29, 1-17,
2. **“Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents”** Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Maciej Karolak, Łukasz Pałkowski, Katarzyna Materna; *RSC Advances*, 2023, 13, 34782-34797,
3. **“Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids”** Marta Wojcieszak, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Łukasz Pałkowski, Maciej Karolak, Andrzej Skrzypczak, Anna Syguda, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374, 1-8.

obejmował współdziałal w przeprowadzeniu badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej, wyznaczeniu wartości MIC dla wybranych mikroorganizmów oraz opisanu otrzymanych wyników badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

Adiunkt
Katedry Technologii Postaci Leku
Maciej Karolak
dr Maciej Karolak

.....
podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
dr inż. Katarzyna Dopierala
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3628
e-mail: katarzyna.dopierala@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

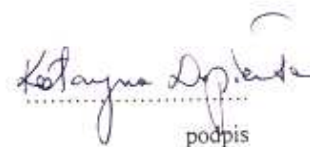
Poznań, dnia 17 stycznia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułu:

“Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties” Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Lukasz Pałkowski, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, **Katarzyna Dopierala**, Katarzyna Materna; *Molecules*, 2024, 29, 1-17.

obejmował opis metodyki oraz przygotowanie błon biologicznych.


.....
podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

dr inż. Damian Krystian Kaczmarek

ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3626

e-mail: damian.kaczmarek@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 17 stycznia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułu:

“Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties” Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Maciej Karolak, Lukasz Pałkowski, Aneta Lewandowska, Agnieszka Marcinkowska, Katarzyna Dopierała, Katarzyna Materna; *Molecules*, 2024, 29, 1-17,

obejmował syntezę cieczy jonowych, opisanie metodyki syntezy oraz analizę spektralną otrzymanych związków.

podpis

Poznań, dnia 3 grudnia 2022 r.

mgr inż. Barbara Krupa
Wydział Chemii
Uniwersytet Adama Mickiewicza
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
Polska

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułu:

"Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids" Marta Wojcieszak, **Barbara Krupa**, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michałna Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 362, 119750-1 – 119750-14, obejmował udział w syntezie herbicydowych cieczy jonowych.

Barbara Krupa
.....
podpis



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
dr inż. Filip Walkiewicz
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3626
e-mail: filip.walkiewicz@put.poznan.pl, www.fct.put.poznan.pl

Poznań, dnia 17 stycznia 2024 r.

Oświadczenie

Oświadczam, że mój wkład w powstanie artykułu:

“Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids” Marta Wojcieszak, Barbara Krupa, Anna Syguda, Filip Walkiewicz, Michalina Wilkowska, Maciej Kozak, Katarzyna Materna; Journal of Molecular Liquids, 2022, 362, 119750-1 – 119750-14,

obejmował wykonanie i interpretację wyników pomiarów metodą DSC i TGA.

Filip Walkiewicz

.....
podpis