

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Studium Doktoranckie przy Wydziale Chemicznym

Rozprawa doktorska

**BADANIA AGREGACJI IMIDAZOLIOWYCH CIECZY
JONOWYCH W WODZIE W ODNIESIENIU
DO ZASTOSOWAŃ W TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

mgr inż. Justyna Łuczak

Promotor: prof. dr hab. inż. Jan Hupka

GDAŃSK 2010

*Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
w ramach projektów badawczych N205 041 32/2340 oraz N N205 132735*

*Praca naukowa współfinansowana przez Unię Europejską
ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach projektu
"InnoDoktorant" - stypendia dla doktorantów, I edycja".*

Składam serdeczne podziękowania:

prof. dr hab. inż. Janowi Hupce

- za opiekę naukową, życzliwość, oraz możliwość dalszego rozwoju pod Jego kierunkiem

prof. dr hab. inż. Janowi Drzymale

za pomoc w opracowaniu rozdziału dotyczącego agregacji

prof. dr inż. Jorgowi Thöming

- za umożliwienie odbycia staży naukowych w Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien, Universität Bremen

dr Christianowi Jungnickel

- za współpracę i entuzjazm

mgr inż. Izabeli Łackiej

- za pomoc przy badaniach aktywności biologicznej

Pracownikom i Doktorantom Katedry Technologii Chemicznej

- za wszechstronną pomoc oraz stworzenie miłej atmosfery pracy

Mężowi, Rodzinie i Przyjaciołom

- za cierpliwość, wsparcie, mobilizację i wiarę we mnie

OBJAŚNIENIE SKRÓTÓW I SYMBOLI	6
I. WPROWADZENIE	8
II. OMÓWIENIE LITERATURY PRZEDMIOTU	12
1. Agregacja związków chemicznych - oddziaływania decydujące o agregacji cząsteczek i cząstek	12
1.1. Agregacja w czystych substancjach i roztworach – woda jako ciecz strukturalna ..	13
1.2. Agregacja w układach koloidalnych	15
1.3. Agregacja zawiesin	17
2. Ciecze jonowe - wpływ struktury na fizykochemiczne właściwości cieczy jonowych	20
3. Zastosowanie cieczy jonowych	26
4. Zagadnienia środowiskowe	28
4.1. Toksyczność cieczy jonowych	28
4.2. Sorpcja cieczy jonowych na powierzchni komponentów gleb, minerałów oraz osadów dennych	31
4.3. (Bio-)degradacja	32
5. Agregacja cieczy jonowych w roztworach wodnych	35
5.1. Właściwości powierzchniowe w odniesieniu do cieczy jonowych	35
5.2. Micelizacja cieczy jonowych w środowisku wodnym	40
5.3. Zastosowanie cieczy jonowych jako współsurfaktantów	44
6. Podsumowanie omówienia literatury	46
III. CEL I ZAKRES PRACY	47
Cel pracy	47
Zakres badań	48
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	50
7. Odczynniki chemiczne	50
8. Aparatura, metody analityczne oraz badawcze	52
8.1. Przewodnictwo właściwe	52
8.2. Napięcie powierzchniowe	54
8.3. Dynamiczne rozpraszanie światła	54
8.4. Statyczne wygaszanie fluorescencji	55
8.5. Izotermalna kalorymetria titracyjna	56
8.5. Solubilizacja	57
8.6. Aktywność biologiczna	57

8.5.1. Szczepy bakteryjne i grzybowe.....	58
8.5.2. Metoda dwukrotnych seryjnych rozcieńczeń na podłożu płynnym według normy CLSI M27-A2:.....	58
9. Wyniki i dyskusja wyników	59
9.1. Wpływ struktury na micelizację imidazoliowych cieczy jonowych.....	59
9.2. Predykcja krytycznego stężenia micelizacji	76
9.3. Wpływ struktury na rozkład wielkości micel i liczbę agregacji	81
9.4. Termodynamika micelizacji cieczy jonowych w wodzie.....	86
9.4.1. Temperatura Kraffta [148].....	86
9.4.2. Zależność krytycznego stężenia micelizacji od temperatury	88
9.5. Wpływ elektrolitu i siły jonowej na micelizację wybranej soli imidazoliowej	98
9.5. Solubilizacja węglowodorów w roztworach micelarnych cieczy jonowych.....	104
9.6. Aktywność biologiczna	109
9.7. Znaczenie wyników badań i możliwość praktycznego zastosowania	119
9.8. Ocena statystyczna wyników.....	121
V. WNIOSKI	124
VI. BIBLIOGRAFIA	128
Streszczenie.....	145
Abstract.....	146
Załącznik 1 – granty i stypendia.....	147
Załącznik 2 - publikacje własne związane tematycznie z dysertacją	148
A. Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej i innych czasopismach recenzowanych	148
B. Publikacje w przygotowaniu	148
C. Recenzje w materiałach konferencyjnych	148
D. Monografie	149

Objaśnienie skrótów i symboli		
A_{\min}	minimalna powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę przy maksymalnym wypełnieniu powierzchni	nm^2
β	stopień jonizacji miceli	
c	stężenie substancji	mol/dm^3
CJ	ciecz jonowa	
CEC	pojemność wymiany kationowej	mol/g
KSM	krytyczne stężenie micelizacji	mol/dm^3
$[\text{BF}_4]$	anion tetrafluoroboranowy	
$[\text{BR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]$	anion tetraalkiloboranowy	
BIM	Butyloimidazol	
$[\text{C}_n\text{MIM}]$	kation 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy	
C_nMPyCl	chlorki 1-alkilo-3-metylopirydyniowe	
C_nPyBr	bromki alkilopirydyniowe	
C_nPyCl	chlorki alkilopirydyniowe	
$\text{C}_n\text{SO}_4\text{Na}$	alkilosiarczany sodowe	
$[\text{C}_n\text{TAC}]$	chlorki alkilotrimetyloimidazoliowe	
$[\text{C}_n\text{TAB}]$	bromki alkilotrimetyloimidazoliowe	
DLS	dynamiczne rozpraszanie światła	
Γ_{\max}	maksymalny nadmiar powierzchniowy	mol/m^2
N_A	liczba Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$	$1/\text{mol}$
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	
ICJ	imidazoliowe ciecze jonowe	
ITC	izotermalna kalorymetria titracyjna	
$K_{o/w}$	współczynnik podziału oktanol/woda	
K_T	temperatura Kraffta	$^{\circ}\text{C}$
m	współczynnik związany ze stopniem dysocjacji związku powierzchniowo-czynnego,	
n	liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym	
$[\text{MeSO}_4]$	anion metylosiarczanowy	
MIC	minimalne stężenie hamujące	mol/dm^3
MIM	Metyloimidazol	
$[\text{N}(\text{CN})_2]$	anion dicyjanoimidkowy	

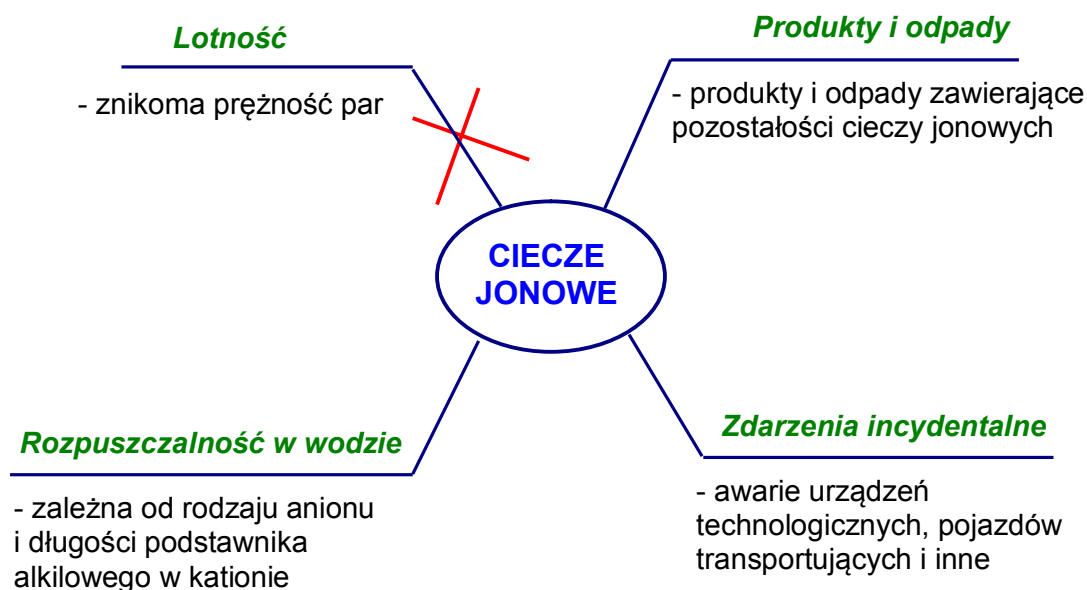
[OctSO ₄]	anion oktylosiarczanowy	
pC ₂₀	sprawność obniżania napięcia powierzchniowego	
PDI	indeks polidispersyjności	
[PF ₆]	anion heksafluorofosforanowy	
(p/w)	granica faz powietrze/woda	
[p-Ts]	anion p-toluenosulfonianowy/p-tosylowy	
R	stała gazowa	J/(mol·K)
rmse	średni błąd kwadratowy	
σ	napięcie powierzchniowe	N/m
σ_{KSM}	efektywność obniżania napięcia powierzchniowego	N/m
SANS	niskokątowe rozpraszanie neutronów	
T	temperatura bezwzględna	K
[TCB]	anion tetracyjanoboranowy	
[Tf ₂ N]	anion bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowy	
[TFMS]	anion trifluorometrylosulfonianowy	
TMA	kation tetrametyloamoniowy	
TSIL	zadaniowe ciecze jonowe	
t _{top}	temperatura topnienia	°C
ZPC	związki powierzchniowo-czynne	

I. WPROWADZENIE

Ciecze jonowe stanowią m.in. nowe rozpuszczalniki, alternatywne do obecnie stosowanych mediów reakcyjnych. Możliwość modyfikacji budowy kationu i wyboru anionu, a w konsekwencji możliwość udoskonalania ich właściwości fizycznych i chemicznych pozwala na projektowanie nowych, ukierunkowanych na określony cel mediów. Szczególnie niska lotność przemawia za wykorzystaniem cieczy jonowych jako alternatywnych rozpuszczalników w syntezie chemicznej, technikach separacyjnych na szeroką skalę przemysłową bez emisji do atmosfery, a także w technologiach oczyszczania środowiska [1-3]. Nie można jednak wykluczyć, że resztkowe ilości cieczy jonowych znajdują się w ściekach oraz w środowisku, przede wszystkim w wyniku z rozpuszczalności wielu cieczy jonowych w wodzie.

Rejestracja, ocena i udzielanie zezwoleń w zakresie chemikaliów (Registration, Evaluation and Authorization of CHemicals - REACH), obowiązująca od 1 czerwca 2007 r. nakłada na producentów i importerów m.in. obowiązek zebrania informacji niezbędnych do przeprowadzenia oceny ryzyka chemicznego dla produkowanych lub importowanych substancji [4]. Spośród niezbędnych badań szczególnie ważna jest ocena wpływu cieczy jonowych na wody powierzchniowe i podziemne.

Na Rys. 1 zaproponowano drogi skażenia środowiska cieczami jonowymi. Zanedbywalnie niska prężność par cieczy jonowych, jest często bezkrytycznie utożsamiana z brakiem szkodliwego wpływu na środowisko. Należy jednak podkreślić, że czynnikiem prowadzącym do zanieczyszczenia, a w konsekwencji negatywnego oddziaływania ze środowiskiem, jest przede wszystkim rozpuszczalność w wodzie, determinowana strukturą obu jonów [5-6]. Pod uwagę należy brać także zanieczyszczenia, wprowadzane bezpośrednio do środowiska wodno-glebowego, w wyniku zdarzeń incydentalnych, np. awarii urządzeń technologicznych i pojazdów transportujących. Źródłem zanieczyszczenia środowiska mogą być także produkty i odpady zawierające pozostałości cieczy jonowych.



Rys. 1. Drogi przedostawania się cieczy jonowych do środowiska

Znajomość zjawisk zachodzących w wyniku kontaktu cieczy jonowych z wodą oraz glebą jest jednym z podstawowych warunków określenia dystrybucji tych związków w środowisku oraz opracowania skutecznych metod ich usuwania. Możliwe formy występowania cieczy jonowych w środowisku są następujące:

- *Związki rozpuszczone* – wiele cieczy jonowych, szczególnie zawierających hydrofilowe aniony [Cl], [Br], [MeSO₄] dobrze rozpuszcza się w wodzie [6]. Warto zauważyć, że trudnorozpuszczalne sole po ewentualnej biodegradacji mogą przekształcać się hydrofilowe produkty pośrednie [7],
- *Ciecze niemieszające się z wodą* – ciecze jonowe posiadają większą gęstość niż woda [6, 8], stąd w wyniku rozlewu mogą tworzyć odrębną fazę, jeżeli nie zostały poddane działaniu sił ścinających,
- *Układy dyspersyjne (w tym emulsje i układy koloidalne)* – ciecze jonowe mogą ulegać dyspersji w wodzie tworząc układy o rozproszeniu koloidalnym [9]. Zjawisku temu sprzyjać będą siły ścinające występujące w fazie wodnej oraz obecność zanieczyszczeń wykazujących aktywność powierzchniową,
- *Związki zaadsorbowane* - dodatni ładunek nadaje cieczom jonowym zdolność do adsorpcji na ujemnie naładowanych powierzchniach ciał stałych (powierzchnie mineralne, składniki organiczne gleb, mikroorganizmy osadu czynnego). Ponadto, obecność węglowodorowego podstawnika skutkuje powinowactwem do hydrofobowych powierzchni [10].

Wymienione formy występowania cieczy jonowych w środowisku wpływają na szybkość dystrybucji, biodostępność, potencjał biodegradacyjny oraz bioakumulację. Związki rozpuszczalne w wodzie rozprzestrzeniają się najszybciej, zarówno w środowisku wodnym jak i glebowym, będąc łatwiej dostępnymi dla mikroorganizmów oraz organizmów wyższych. Tworzenie układów koloidalnych z kolei, ogranicza szybkość transportu w ośrodku porowatym, ale może zwiększać biodostępność frakcji niemieszających się z wodą. Wiele substancji znajdujących się w wodach powierzchniowych, które nie zostaną z nich usunięte w oczyszczalniach lub w wyniku naturalnej biodegradacji, może przenikać do wód podziemnych lub migrować do głębszych warstw gleby. Mobilność cieczy jonowych w środowisku glebowym zależy od sorpcji tych związków na powierzchniach mineralnych oraz organicznych. Ponadto, wykazana w literaturze przedmiotu toksyczność, stabilność oraz odporność na bio- i fotodegradację wielu cieczy jonowych powoduje, że związki te będą uporczywie zalegać w środowisku [11-12].

Według głównej hipotezy dysertacji ciecze jonowe wykazują aktywność powierzchniową podobną do kationowych związków powierzchniowo-czynnych, w związku z amfifilową budową - obdarzoną ładunkiem „głową” oraz hydrofobowym „ogonem”. Wiedza na temat agregacji cząsteczek związków powierzchniowo-czynnych jest dobrze udokumentowana, jednakże nie dla cieczy jonowych. Fizykochemiczne właściwości warunkujące zachowanie się cieczy jonowych w wodzie i na granicach faz są czynnikami determinującymi zarówno aktywność biologiczną, rozprzestrzenianie się w środowisku, jak i zastosowanie przemysłowe. Samoorganizacja amfifilowych cieczy jonowych może decydować o efektywności poszczególnych operacji czy procesów jednostkowych, m.in. ekstrakcji, czy nanofiltracji.

Porównanie struktur cieczy jonowych z czwartorzędowymi solami amoniowymi sugeruje, że sole zawierające podstawniki alkilowe, mogą łączyć właściwości związków powierzchniowo-czynnych oraz wysoką aktywność biologiczną wobec drobnoustrojów. Biobójczość substancji chemicznej zależy od jej właściwości fizykochemicznych, w tym hydrofobowości, aktywności powierzchniowej, możliwości agregacji, a w konsekwencji powinowactwa do powierzchni mikroorganizmu. Wysoka aktywność biologiczna stanowi ograniczenie z punktu widzenia oczyszczania ścieków, jednak jest pożądana dla projektowania m.in. kompozycji dezynfekujących, zabezpieczających powierzchnie przed korozją biologiczną [13].

W związku z powyższym, wyjaśnienie zachowania się/agregacji cieczy jonowych w środowisku wodnym, tworzonych przez nie struktur oraz wpływu wybranych czynników na agregację jest jednym z podstawowych warunków zrozumienia rozprzestrzeniania się tych związków w środowisku oraz opracowania skutecznych metod ich usuwania w ramach technologii środowiska. Znajomość podatności cieczy jonowych na agregację w środowisku wodnym warunkuje prawidłowe projektowanie, przewidywanie i kontrolę procesów wykorzystujących te związki, jak również opracowywanie technologii umożliwiających odzysk cieczy jonowych.

II. OMÓWIENIE LITERATURY PRZEDMIOTU

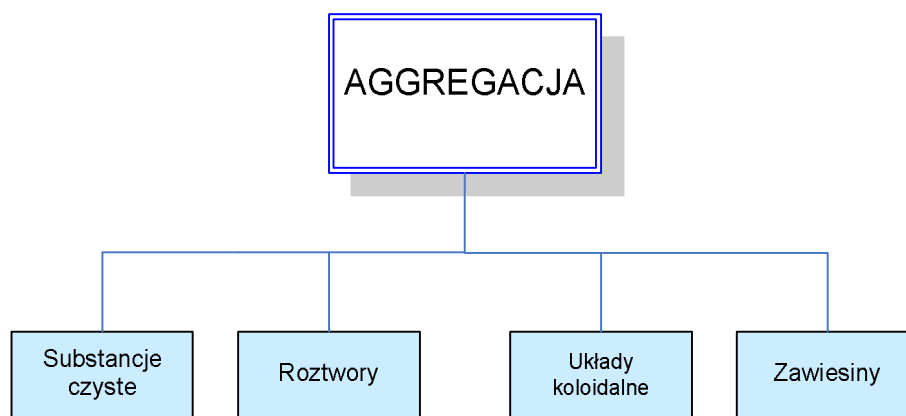
1. Agregacja związków chemicznych - oddziaływania decydujące o agregacji cząsteczek i cząstek

Agregacja to proces, podczas którego cząsteczki lub cząstki ulegają uporządkowaniu tworząc zorganizowane struktury przestrzenne o różnych rozmiarach. Podstawy agregacji cząstek poruszających się ruchami Browna opracowane zostały przez Smoluchowskiego [14]. Agregacja jest wynikiem oddziaływań pomiędzy składnikami układu, będących zazwyczaj oddziaływaniami niekowalencyjnymi:

- siły van der Waalsa,
- wiązania wodorowe,
- oddziaływania elektrostatyczne,
- oddziaływania typu π - π ,

oraz pochodnych tych oddziaływań.

Agregacja może zachodzić w czystych substancjach (układ jednoskładnikowy), roztworach (układ dwu- i wieloskładnikowy), układach koloidalnych oraz zawiesinach makrocząstek (patrz Rys. 2).



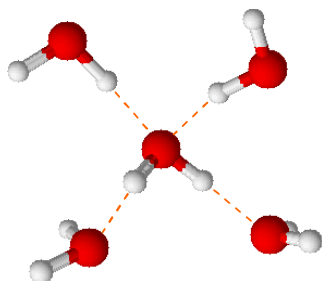
Rys. 2. Układy, w których zachodzi agregacja składników

W układzie jednoskładnikowym, jakim jest woda, następuje porządkowanie struktury cząsteczek o charakterze agregacji [15], a ponadto utrwalanie lub zaburzanie struktury wody wynikające z wprowadzenia dodatkowych składników o różnych właściwościach [16]. Agregacja jest charakterystycznym zjawiskiem zachodzącym w układach koloidalnych, w których cząstki fazy rozproszonej

o rozmiarach koloidalnych zdyspergowane są w fazie ciągłej [17]. Agregacji ulegają także większe cząstki stanowiące składniki zawiesin o rozmiarach większych niż koloidalne [18].

1.1. Agregacja w czystych substancjach i roztworach – woda jako ciecz strukturalna

Woda ma fundamentalne znaczenie dla środowiska biotycznego, a ponadto wiele procesów w technologii oraz wszystkie w biotechnologii oparte są na zastosowaniu wody. Wykazano, że woda nie jest homogeniczną cieczą, ale strukturą zbudowaną z agregatów cząsteczek, które odpowiedzialne są za występowanie anomalii w fizykochemicznych właściwościach rozpuszczalnika [19].



Rys. 3. Wiązania wodorowe tworzone przez cząsteczkę wody

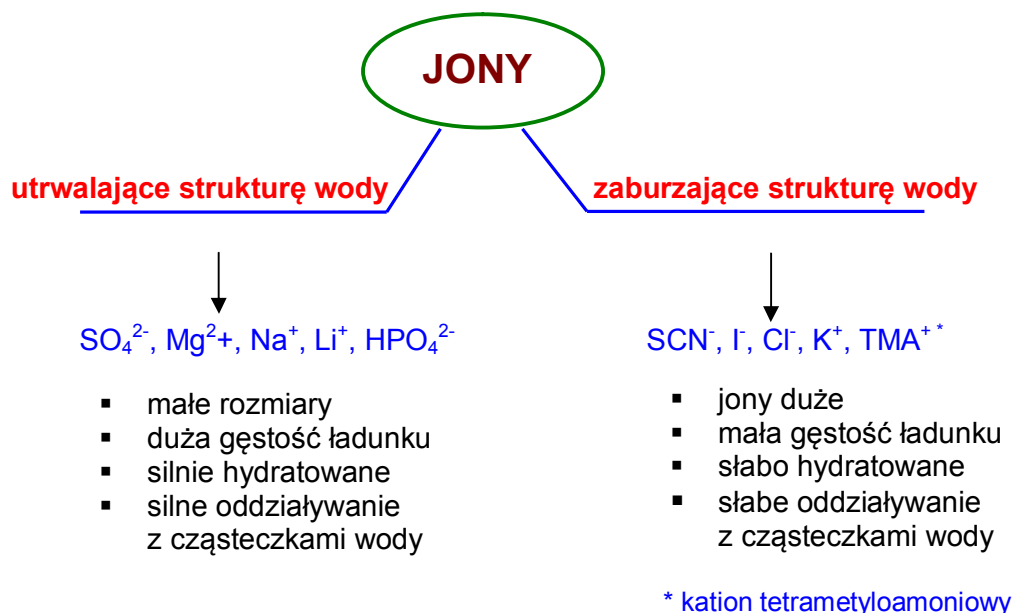
Tetraedryczne uporządkowanie grup wiążących w cząsteczce wody skutkuje możliwością tworzenia czterech wiązań wodorowych z sąsiadującymi cząsteczkami - dwa atomy wodoru pełnią rolę akceptorów, a dwie wolne pary elektronowe – donorów elektronów, patrz Rys. 3 [19]. Uporządkowanie struktury wody w trójwymiarową sieć określa się modelem struktury klastrowej.

Przejście wody ze stanu krystalicznego w stan ciekły związane jest z zanikaniem uporządkowania dalekiego zasięgu, natomiast uporządkowanie bliskiego zasięgu pozostaje niezmienione. Rozerwaniu ulega niewielka liczba z wyżej wymienionych czterech wiązań wodorowych otaczających cząsteczkę [20].

W ciekłej wodzie występują dynamiczne struktury, chwilowe agregaty, których rozmiar, symetria zależą od wielu czynników, m.in. temperatury, ciśnienia oraz rozpuszczonych w wodzie substancji. W wyniku dysocjacji cząsteczki wody następuje przeniesienie protonu z utworzeniem struktur protonowanych. Badania metodami spektroskopowymi oraz obliczenia *ab initio* wykazały, że łańcuchowe struktury wody protonowanej zbudowane z ≤ 6 cząsteczek wody, ulegają przeobrażeniu, poprzez dwuwymiarową strukturę, w trójwymiarową sieć przestrzenną klasterów tworzonych przez co najmniej 21 cząsteczek wody [15, 21-22]. Według Cui i współautorów szczególnie trwałe agregaty powstają w wyniku połączenia protonu z 20 lub 21 cząsteczkami wody [23]. Struktury tworzone przez wodę protonowaną różnią się od struktur występujących w wodzie neutralnej, w przypadku

której zaobserwowano trójwymiarowe klasterki zbudowane już z 6 cząsteczek wody [24]. Dynamiczne klasterki wody neutralnej tworzą głównie bryły dwudziesto- oraz dwunastościanu [20].

W związku ze zdolnością wiązań wodorowych do zmian wartości składowych energii wiązań (polarnej i kowalencyjnej), woda strukturalna może w różny sposób oddziaływać ze związkami obecnymi w układzie [20]. Jonowe oraz niejonowe indywidua chemiczne mogą utrwalać lub zaburzać strukturę wody, co zaakcentowali Jones oraz Dole w 1929 roku [25]. Sole utrwalające strukturę wody to najczęściej małe jony, o dużej gęstości ładunku, stąd silnie hydratowane jony, natomiast jony większe, o małym ładunku, stąd słabo hydratowane, należą do jonów zakłócających strukturę wody, patrz Rys. 4.



Rys. 4. Jony utrwalające i zaburzające strukturę wody [16]

W najbliższym sąsiedztwie jonu utrwalającego strukturę wody, gdzie ładunek elektryczny jonu dominuje, dipole wody są całkowicie zorientowane w stosunku do jonu centralnego tworząc warstwę hydratacyjną o wysokim stopniu uporządkowania. Wynika to z silniejszego oddziaływania pomiędzy jonem a cząsteczkami wody, niż pomiędzy cząsteczkami wody. Cząsteczki wody w tym rejonie charakteryzują się większym uporządkowaniem niż woda w głębi roztworu.

Jony o małej gęstości ładunku, określane mianem zaburzających strukturę wody, wykazują słabsze oddziaływanie z cząsteczkami wody, niż oddziaływanie cząsteczek wody pomiędzy sobą. W konsekwencji liczba zorientowanych dipoli wody wokół jonu maleje. Wpływ ładunku może być jednak na tyle silny, że zakłóca

tworzenie trójwymiarowej klastrowej struktury wody. Woda charakteryzuje się niższym stopniem uporządkowania wynikającym z ograniczonej możliwości tworzenia wiązań wodorowych. [26-27]. Jony zaburzające strukturę wody charakteryzują się zwiększoną mobilnością, a roztwory niższą lepkością niż lepkość czystej wody [25].

Oddalając się od jonu, do miejsca gdzie wpływ ładunku elektrycznego jest nieznaczny, woda ma właściwości i strukturę czystego rozpuszczalnika [26].

Do związków organicznych obojętnych utrwalających strukturę wody zalicza się przykładowo ksylozę, fruktozę. Związki te jako bardziej polarne niż woda, utrwalają strukturę wody poprzez tworzenie wiązań wodorowych z cząsteczkami rozpuszczalnika. Obecność związków zaburzających strukturę wody, mniej polarnych niż woda, jak mocznik, formamid, skutkuje rozrywaniem wiązań wodorowych, stąd zaburzeniem struktury rozpuszczalnika [28-29].

1.2. Agregacja w układach koloidalnych

Składnikami układów koloidalnych są cząstki, których przynajmniej jeden wymiar zawiera się w granicach od 1 nm do 0,3 μm . Koloidy obejmują makrocząsteczki, odwracalne agregaty cząsteczek oraz ziarna i krople zdyspergowanych faz skondensowanych [17, 20].

Agregacja *makrocząsteczek (roztwory makrocząsteczkowe)* oraz związków *amfifilowych (koloidy asocjacyjne)* dostarcza termodynamicznie stabilne układy koloidalne o właściwościach odmiennych od tworzących je pojedynczych cząsteczek [30-31]. Samoorganizacja na poziomie molekularnym jest kluczowa w tworzeniu się micel, błon biologicznych oraz ciekłych kryształów.

- *Koloidy asocjacyjne*

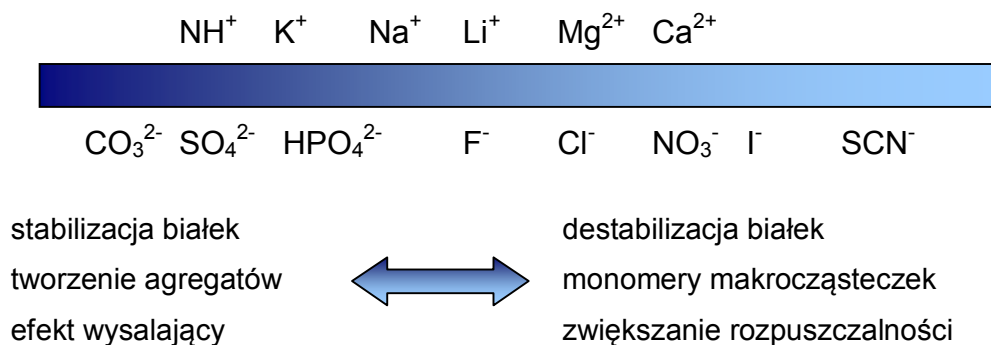
Związki powierzchniowo-czynne w roztworach rozcieńczonych występują w postaci pojedynczych cząsteczek/jonów. Wzrost stężenia cząsteczek, skutkuje zwiększeniem liczby zderzeń pomiędzy cząsteczkami, a w konsekwencji samorzutną organizacją w struktury koloidalne o zróżnicowanych rozmiarach i kształtach – micidele [32]. Prawidłowość ta obowiązuje roztwory o temperaturach wyższych niż temperatura Kraffta [33-34]. Dalsze zwiększanie stężenia związku powoduje zmianę kształtu agregatów – ubywa micel kulistych, tworzą się cylindryczne, a następnie struktury płaskie [35].

Uporządkowane struktury związków amfifilowych powstają także na powierzchniach stałych wprowadzonych do roztworu koloidalnego [36-38]. Analizy metodą mikroskopii sił atomowych wykazały, że przy niskich stężeniach cząsteczki związku powierzchniowo-czynnego ulegają adsorpcji na powierzchni ciała stałego tworząc monowarstwę cząsteczek zorientowanych równolegle do powierzchni. W wyniku zwiększenia stężenia związku następuje przegrupowanie cząsteczek z utworzeniem agregatów w postaci półmicel – struktur półsferycznych, półcylintrycznych lub agregatów przypominających kształtem dyski [39-40].

Powstałe w wyniku agregacji struktury charakteryzują się specyficznymi właściwościami m.in. wykazują działanie solubilizujące, czyli umożliwiają przeprowadzenie substancji nierozpuszczalnej w wodzie do fazy wodnej. Właściwość ta umożliwia zastosowanie roztworów micelarnych w katalizie chemicznej, flotacji oraz w procesach wydobywania ropy naftowej [41-42].

- *Roztwory makrocząsteczkowe*

Makrocząsteczki ulegają samorzutnej agregacji w roztworach. Na agregację roztworów makrocząsteczkowych, np. białek, wpływ mają opisane powyżej jony/związki utrwalające oraz zaburzające strukturę wody. Wykazano, że substancje utrwalające strukturę wody stabilizują makrocząsteczki, sprzyjają tworzeniu agregatów oraz zmniejszają rozpuszczalność hydrofobowych związków (efekt wysalający). Związki zaburzające strukturę wody z kolei, destabilizują strukturę makrocząsteczek (rozwijają białka), zwiększają rozpuszczalność związków hydrofobowych w wodzie i sprzyjają występowaniu związków w postaci monomerycznej [43]. Opisane zależności przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. Wpływ jonów na roztwory makrocząsteczkowe na przykładzie białek

Jedną z właściwości fizycznych układów koloidalnych jest zdolność do agregacji cząstek. Większość koloidów ulega samorzutnej agregacji, prowadzącej do koagulacji, wynikającej z dyfuzji cząstek. Trwałe agregaty małych cząstek mogą osiągać na tyle dużą masę, że ruchy Browna stają się nieistotne.

Zgodnie z teorią DLVO [44], podstawową przyczyną agregacji naładowanych powierzchni jest występowanie oddziaływań przyciągających typu Londona-van der Waalsa. Jednocześnie występuje siła, która przeciwdziała agregacji – siła elektryczna podwójnej warstwy elektrycznej. Teoria wskazuje, że w pewnej odległości pomiędzy naładowanymi cząstkami przeciwstawnie działające siły doprowadzają do stanu równowagi i stabilizacji cząstek koloidalnych. Ze względu na różnice pomiędzy teorią a praktyką rozszerza się teorię DLVO o dodatkowe siły stabilizujące dyspersję, jak siły orientacyjne (Keesoma), indukcyjne (Debye'a), hydratacyjne, wiązania wodorowego, ciśnienia osmotycznego i inne [30]. Czynniki stabilizującymi układy koloidalne są:

- ładunek powierzchniowy cząstki oraz gęstość powierzchniowa ładunku,
- solwatacja/hydratacja cząstek cząsteczkami fazy rozpraszającej, czyli oddziaływania cząstka-rozpuszczalnik,
- kształt cząstek – ograniczenia steryczne.

Agregacja odgrywa kluczową rolę przy usuwaniu dyspersji koloidalnych z wody. Ze względu na trudności w filtracji oraz sedymentacji cząstek koloidalnych w rozsądnym technologicznie czasie, stosuje się pomocnicze substancje chemiczne prowadzące do agregacji substancji koloidalnych w wyniku koagulacji lub flokulacji.

1.3. Agregacja zawiesin

Formą agregacji zawiesin makrocząsteczkowych jest aglomeracja, czyli łączenie cząstek substancji stałej w aglomeraty poprzez siły fizyczne krótkiego zasięgu (siły van der Waalsa, siły jądrowe) lub za pomocą spoiwa – substancji, która przywiera chemicznie lub fizycznie do powierzchni tworząc mostki między cząstkami zawiesiny. Wystąpienie sił umożliwiających połączenie ziaren substancji stałej skutkuje utworzeniem trwałego aglomeratu, przy czym zastosowanie cieczy wiążącej znacząco ułatwia łączenie ziaren. Mechanizmy wiązania ziaren przedstawiono w Tab. 1. Według Rumpfa [45] agregacja ziaren występuje w wyniku:

- tworzenia się *mostków stałych* w podwyższonej temperaturze w miejscu kontaktu ziaren. Ciepło może być doprowadzone z zewnątrz lub też wydzielać się np. poprzez tarcie. Mostki stałe mogą powstać w wyniku twarzenia substancji wiążącej, krzepnięcia stopionych składników, reakcji chemicznej lub krystalizacji rozpuszczonych substancji,
- sił *adhezji i kohezji*, które nie pozwalają na swobodne przemieszczanie się ziaren. W przypadku stosowania spoiwa mogą powstać cienkie, nieruchome warstwy adsorpcyjne,
- sił przyciągania cząstek - siły *van der Waalsa*, *wiązania chemiczne*, *wodorowe*, powodujące koalescencję ziaren wówczas, gdy nastąpi ich dostateczne zbliżenie. Siły te zwiększają się przy zmniejszaniu wymiarów ziaren i odległości pomiędzy ziarnami,
- sił *kapilarnych* występujących w przestrzeniach kapilarnych – będących pochodną wyżej wymienionych oddziaływań, zależnych od zwilżania ciała stałego przez ciecz oraz średnicy kanalików, w których występują.

Tab. 1. Mechanizmy wiązania między ziarnami [46]

I. Mostki stałe , spowodowane przez:
spiekanie
częściowe stopienie
reakcję chemiczną
utwardzenie spoiwa
Rekrystalizację
II. Siły adhezji i kohezji
spoiwa o wysokiej lepkości
warstwy adsorpcyjne
III. Napięcie powierzchniowe i siły kapilarne
mostki ciekłe
ciśnienie kapilarne
IV. Siły oddziaływania między cząstkami
siły międzycząsteczkowe – van der Waalsa, wiązania chemiczne, wiązania wodorowe
siły elektryczne
siły magnetyczne

Tworzenie aglomeratów zwiększa efektywność operacji jednostkowych, np. filtracji, sedymentacji, odpylania. W wyniku aglomeracji olejowej następuje łączenie ziaren substancji hydrofobowej znajdującej się w wodzie w większe agregaty za pomocą kropelek cieczy, która nie miesza się z wodą. Wykorzystuje się różnice zwilżalności powierzchni składnika użytecznego nadawy i ziaren materiału płonnego w układach zawierających wodę i ciekłe spoiwo. W podobny sposób za pomocą wody można aglomerować cząstki hydrofilowe w środowisku niewodnym [41].

Cząstki zawiesin często mają gęstość większą niż faza rozpraszająca, w związku, z czym mogą ulegać sedymentacji pod wpływem sił grawitacyjnych. Agregacja cząsteczek sprzyja sedymentacji, przy czym objętość sedymentu zależy od stopnia agregacji. W wodach powierzchniowych oraz ściekach obserwuje się powstawanie agregatów w wyniku oddziaływań rozpuszczonych cząsteczek, zawieszonych cząstek oraz agregatów. Przykładowo, agregaty złożone z żywych komórek powstają w wyniku turbulentnego przepływu w warstwach przypowierzchniowych i gwałtownie osiadają na dnie transportując materiał z powierzchni do osadów dennych [30].

Wychwytywanie zawieszonych cząstek przez osadzanie porowatych agregatów ziaren jest zagadnieniem istotnym dla opisu transportu cząstek w wodach powierzchniowych oraz podczas oczyszczania ścieków. Podczas osiadania ciecz penetruje wewnątrz porowatego agregatu, w wyniku, czego cząstki zawieszona w strumieniu cieczy zderzają się i łączą z agregatem. Ciecz przepływając przez agregat znacząco zwiększa częstotliwość zderzeń pomiędzy agregatem a zawieszonymi cząstkami. Częstotliwość zderzeń maleje wraz z wielkością średnicy frakcyjnej. Makropory umożliwiają przepływ cząstek o mniejszej średnicy przez agregat bez kontaktu [47].

2. Ciecze jonowe - wpływ struktury na fizykochemiczne właściwości cieczy jonowych

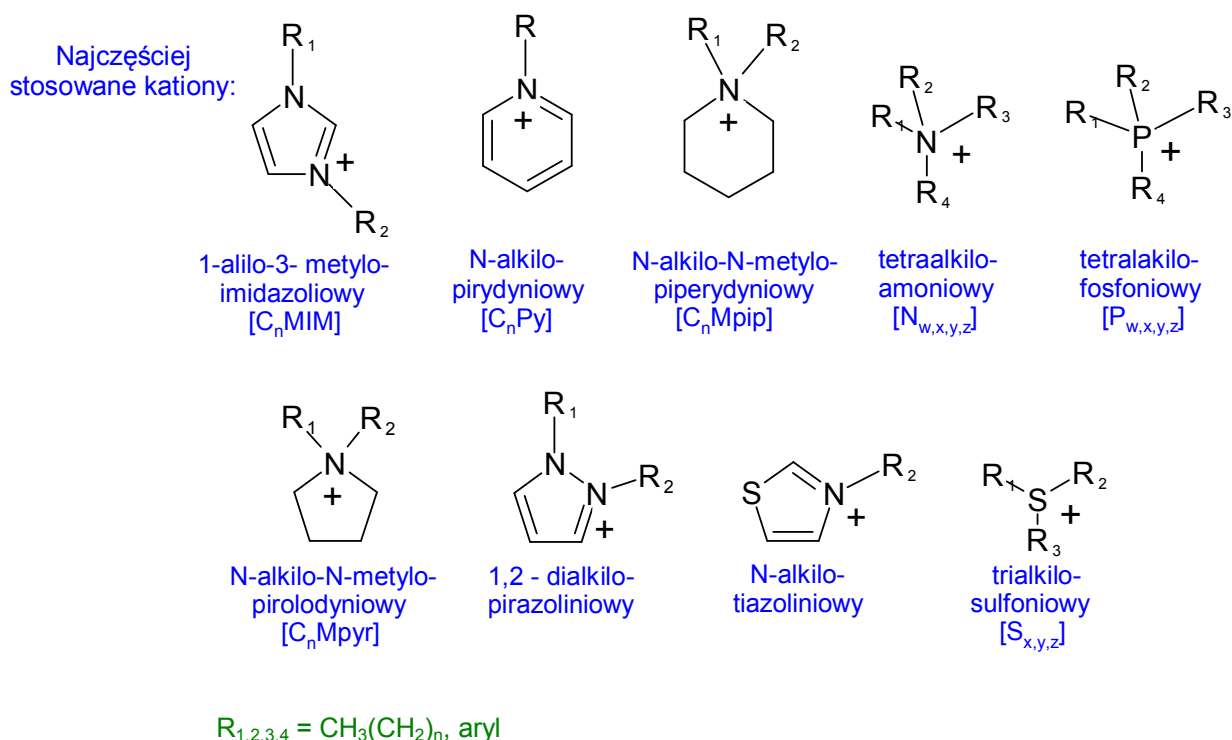
Ciecze jonowe (CJ) z definicji są cieczami w temperaturze poniżej 100°C i charakteryzują się niemierzalną prężnością pary, stąd znajdują zastosowanie w wybranych operacjach i procesach jednostkowych technologii chemicznej. Stan ciekły w szerokim zakresie temperatur, szczególnie niska lotność oraz niepalność cieczy jonowych pozwala na projektowanie nowych technologii nieobarczonych problemem emisji rozpuszczalnika do atmosfery [1-2, 48]. W odróżnieniu od rozpuszczalników organicznych, ciecze jonowe całkowicie zbudowane są z jonów. Konwencjonalne sole natomiast, charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia (t_{top} , np. chlorek sodu – 1073K), co ogranicza ich zastosowanie jako rozpuszczalniki. Wśród cieczy jonowych na szczególną uwagę zasługują sole, które topią się w temperaturach niższych niż pokojowa, nazywane niskotemperaturowymi cieczami jonowymi. Najczęściej wykorzystywane w badaniach ciecze jonowe powstają w wyniku kombinacji dużego organicznego, heterocyklicznego kationu oraz nieorganicznego lub organicznego anionu.

Modyfikacja budowy kationu i anionu daje możliwość syntezy niemal nieograniczonej liczby pochodnych wykazujących różne właściwości fizykochemiczne. Charakteryzują się m.in. zdolnością rozpuszczania szerokiego spektrum związków organicznych, metaloorganicznych i nieorganicznych [49-50]. Określane są jako związki przyjazne środowisku głównie ze względu na niepalność, nielotność i stabilność termiczną [51].

Najczęściej spotykane kationy oraz aniony tworzące ciecze jonowe przedstawiono na Rys. 6. Szczególnie popularne i najszerzej dotychczas przebadane są pochodne 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe [C_n MIM]. Projektowane są także związki zawierające w strukturze specyficzne grupy funkcyjne, np. pochodne mocznika i tiomocznika wkomponowane w podstawnik alkilowy tworząc tzw. ciecze jonowe zadaniowe, czyli związki przeznaczone do określonego celu [52-53].

Najczęściej stosowany sposób zapisu nazw imidazoliowych cieczy jonowych (ICJ) – również przyjęty w pracy - jest następujący: $[R_1R_2IM][X]$, gdzie R_1 i R_2 to podstawniki połączone z atomami azotu (wprowadza się pierwsze litery nazw podstawników), a X to wzór lub symbol anionu.

Przykładowo, [OMIM][Cl] to chlorek 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy, a [BMIM][Tf₂N] to bis[tri(fluorometano)sulfonyl]imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy.



* anion trifluorometylosulfonianowy

** anion dicyjanoimidkowy

Rys. 6. Podstawowe jony tworzące cieczy jonowe

Nieograniczone możliwości modyfikacji budowy kationu i anionu dostarczają współczesnej (bio-)technologii niezliczoną liczbę potencjalnych pochodnych o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych. Te właściwości są ważne zarówno z punktu widzenia przemysłowego zastosowania, jak również rozprzestrzeniania się cieczy jonowych w środowisku wodno-glebowym [6].

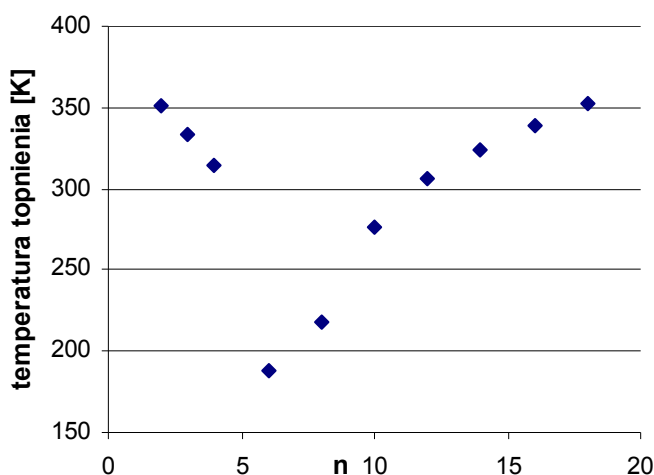
Właściwości fizykochemiczne imidazoliowych cieczy jonowych zależą od natury i rozmiaru zarówno kationu jak i anionu. Strukturalnymi wyznacznikami właściwości w budowie jonów są głównie symetria, gęstość ładunku, liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym, obecność struktur rozgałęzionych oraz grup funkcyjnych.

Kwaśny atom wodoru w pozycji C(2) pierścienia imidazoliowego związany jest z węglem umiejscowionym pomiędzy dwoma elektroujemnymi atomami azotu

i w przeciwieństwie do kationów amoniowego, fosfoniowego, czy sulfoniowego, kation imidazoliowy może tworzyć wiązania wodorowe. C(2)-H wykazuje większą zdolność do tworzenia wiązań wodorowych niż ugrupowania C(4) lub C(5)-H [54]. C(2)-H w pierścieniu imidazoliowym jest bardziej kwaśny niż inne atomy wodorów w heterocyklicznych pierścieniach, np. pirydynowych, w związku z obecnością dwóch heteroatomów [55]. Zdolność tworzenia wiązań wodorowych przez anion zależy od struktury, gęstości ładunku oraz symetrii [56].

- **Temperatura topnienia**

Niskie temperatury topnienia (t_{top}) wielu cieczy jonowych wynikają głównie z obecności niesymetrycznego kationu. Przykładowo, sole 1,3-dimetyloimidazoliowe oraz 1,3-dietyloimidazoliowe charakteryzują się wyższą t_{top} w porównaniu z mniej symetrycznymi 1-etylo-3-metyloimidazoliowymi lub 1-butylo-3-metyloimidazoliowymi analogami [57]. Jak przedstawiono na Rys. 7 zmiana długości podstawnika alkilowego (n) w kationie chlorku 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego wywołuje dwa przeciwstawne trendy w t_{top} .



Rys. 7. Wpływ długości łańcucha węglowodorowego na temperaturę topnienia chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych [55, 58]

Wydłużanie łańcucha alkilowego skutkuje początkowo obniżaniem t_{top} na skutek wzrostu asymetrii kationu, destabilizacji upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej i tendencji do przechodzenia związku w stan szklisty. Opis ten dotyczy soli o 4-10 atomach węgla w podstawniku imidazoliowego kationu. W wyniku wydłużania podstawnika alkilowego poza pewien punkt (dla soli alkilometyloimidazoliowych wynosi ok. 8-10 atomów węgla), t_{top} zaczyna wzrastać

w związku z wzrastającym udziałem oddziaływań typu van der Waalsa pomiędzy podstawnikami alkilowymi, co wywołuje specyficzne uporządkowanie cząsteczek oraz separację mikrofaz pomiędzy hydrofobowymi łańcuchami a obdarzonymi ładunkami fragmentami cząsteczek [59-60].

W przypadku anionów trudno określić jednoznaczną zależność pomiędzy strukturą a t_{top} . Czynnikiem wpływającym na t_{top} jest możliwość tworzenia wiązań wodorowych. Stąd, sole halogenkowe mają wyższe t_{top} aniżeli analogi zawierające aniony [Tf₂N], [PF₆] [61]. Zaobserwowano, że aniony zawierające atomy fluoru, np. [BF₄], [PF₆], [Tf₂N], [CF₃COO] itp. tworzą związki ciekłe w temperaturze pokojowej [59, 62-63]. Temperatury topnienia wybranych pochodnych imidazoliowych przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2. Wpływ anionu na temperaturę topnienia [K] wybranych imidazoliowych cieczy jonowych

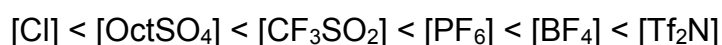
	[EMIM]	[BMIM]
[Cl]	360 ^[59] , 362 ^[60]	314 ^[60] , 334 ^[64]
[Br]	352 ^[60] , 354 ^[59]	350 ^[60]
[BF ₄]	288 ^[59] , 284 ^[60]	192 ^[59] , 202 ^[60]
[PF ₆]	335 ^[59] , ^[60]	283 ^[59] , 284 ^[60]
[CF ₃ SO ₃]	264 ^[59]	289 ^[64]
[Tf ₂ N]	270 ^[59]	260 ^[64]

- **Mieszalność z wodą**

Rozpuszczalność cieczy jonowych w wodzie zależy od rodzaju anionu, długości podstawnika alkilowego w kationie oraz temperatury. W roztworach wodnych cząsteczki wody tworzą wiązania wodorowe częściej z anionami niż z kationami [65]. Przykładowo ICJ zawierające w strukturze [Cl], [Br], [BF₄], [MeSO₄] wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie [66]. Wymiana anionu na hydrofobowy jon typu: [PF₆] lub [Tf₂N] skutkuje silnym ograniczeniem rozpuszczalności w wodzie (Rys. 6). Jednocześnie mieszalność z wodą można regulować poprzez zmianę długości łańcucha alkilowego zarówno w kationie jak i anionie. Wydłużenie podstawnika powoduje obniżenie rozpuszczalności w wodzie [6, 67]. Agregacji w wodzie ulegać mogą zarówno związki rozpuszczalne w wodzie jak również sole o ograniczonej rozpuszczalności.

- **Gęstość**

ICJ mają najczęściej wyższą gęstość niż woda i większość organicznych rozpuszczalników. Gęstość soli w temperaturze pokojowej zawiera się w przedziale od 1,0 g/cm³ dla typowych ICJ do 3,3 g/cm³ dla związków fluorowanych [68]. Wykazano, że gęstość zależy od rozmiaru pierścienia w kationie, długości łańcucha alkilowego, rodzaju anionu, symetrii jonów oraz sił oddziaływań między kationem i anionem. Przykładowo, jak przedstawiono w Tab. 3, wydłużanie podstawnika alkilowego w kationie skutkuje obniżaniem gęstości [59]. Ogólny wpływ anionu na gęstość ICJ przedstawia się następująco [59]:



Tab. 3. Zestawienie gęstości i lepkości wybranych cieczy jonowych wyznaczonych w 298K [59]

Związek	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]
[BMIM][Cl]	1,08	-
[HMIM][Cl]	1,03	716
[OMIM][Cl]	1,00	337
[BMIM][OctSO ₄]	1,06	-
[BMIM][CF ₃ SO ₃]	1,22	90
[BMIM][PF ₆]	1,37	320
[HMIM][PF ₆]	1,31	585
[BMIM][BF ₄]	1,40	115
[BMIM][Tf ₂ N]	1,43	69

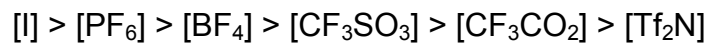
- **Lepkość**

Jedną z podstawowych barier utrudniających zastosowanie ICJ jest z wysoka lepkość niektórych związków, mogąca ograniczać szybkość dyfuzji, a w konsekwencji szybkość reakcji chemicznych oraz procesów separacyjnych. Ciecze jonowe wykazują lepkość wyższą niż typowe rozpuszczalniki, np. lepkość dynamiczna w temperaturze pokojowej zawiera się w zakresie od około 10 mPa·s do ponad 500 mPa·s. Dla porównania lepkość wody, glikolu etylenowego i glicerolu w temperaturze 298K wynoszą kolejno 0,89; 16,1 oraz 934 mPa·s [59].

Lepkość soli imidazoliowych o prostym, halogenkowym przeciwjonie jest wyższa niż związków o anionach zawierających atomy fluoru. Wymiana halogenku na bardziej hydrofobowe aniony typu [BF₄], [PF₆] lub [Tf₂N] ogranicza higroskopijność soli i zmniejsza ich lepkość w temperaturze pokojowej [69].

Wydłużenie łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym skutkuje zwiększeniem lepkości w wyniku wzrostu sił oddziaływań typu van der Wałasa, co wymusza wzrost energii potrzebnej do ruchu cząsteczek oraz powoduje ograniczenie mobilności [6, 70]. Lepkość ICJ determinowana jest nie tylko przez oddziaływania typu van der Wałasa, ale również przez możliwość tworzenia wiązań wodorowych, oddziaływania elektrostatyczne oraz symetrię anionu [66]. Wraz ze wzrostem rozmiaru jonów maleje gęstość ładunku oraz rośnie stopień dysocjacji jonów ze względu na słabsze oddziaływania elektrostatyczne [71].

Przykładowo, dla soli [BMIM] o różnych anionach współczynnik lepkości maleje w następującej kolejności [6]:



Zauważono także, że na wartość opublikowanych dotychczas współczynników lepkości znaczący wpływ mają zanieczyszczenia pozostające w próbkach po syntezie. Przykładowo obecność chlorków o stężeniu od 1,5 do 6% wag. podwyższa współczynnik lepkości od 30 do 600%. Z kolei obecność wody oraz innych rozpuszczalników na poziomie 2% wag. może obniżać lepkość o ponad 50% [72].

- **Napięcie powierzchniowe**

Napięcie powierzchniowe ICJ zawiera się pomiędzy wartościami wyznaczonymi dla konwencjonalnych rozpuszczalników (np. heksan: 18 mN/m, toluen: 32 mN/m), a wodą (73 mN/m) [6]. Przykładowe wartości napięcia powierzchniowego przedstawiono w Tab. 4:

Tab. 4. Wartości napięcia powierzchniowego wybranych cieczy jonowych w 298K [6]

Związek	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
[BMIM][I]	54,7
[BMIM][BF ₄]	46,6
[BMIM][PF ₆]	48,8
[BMIM][Tf ₂ N]	37,5
[HMIM][C]	42,5
[OMIM][C]	33,8

W przypadku pochodnych imidazoliowych, wydłużanie podstawnika w kationie powoduje obniżanie napięcia powierzchniowego w wyniku rozmycia ładunku jonu na większej powierzchni (mniejsza gęstość ładunku) oraz zmniejszenia siły wiązań

wodorowych pomiędzy anionem i kationem. Podobnie, zwiększanie rozmiaru anionu prowadzi do obniżania wartości napięcia powierzchniowego, w analogicznej kolejności jak opisano powyżej dla lepkości [54].

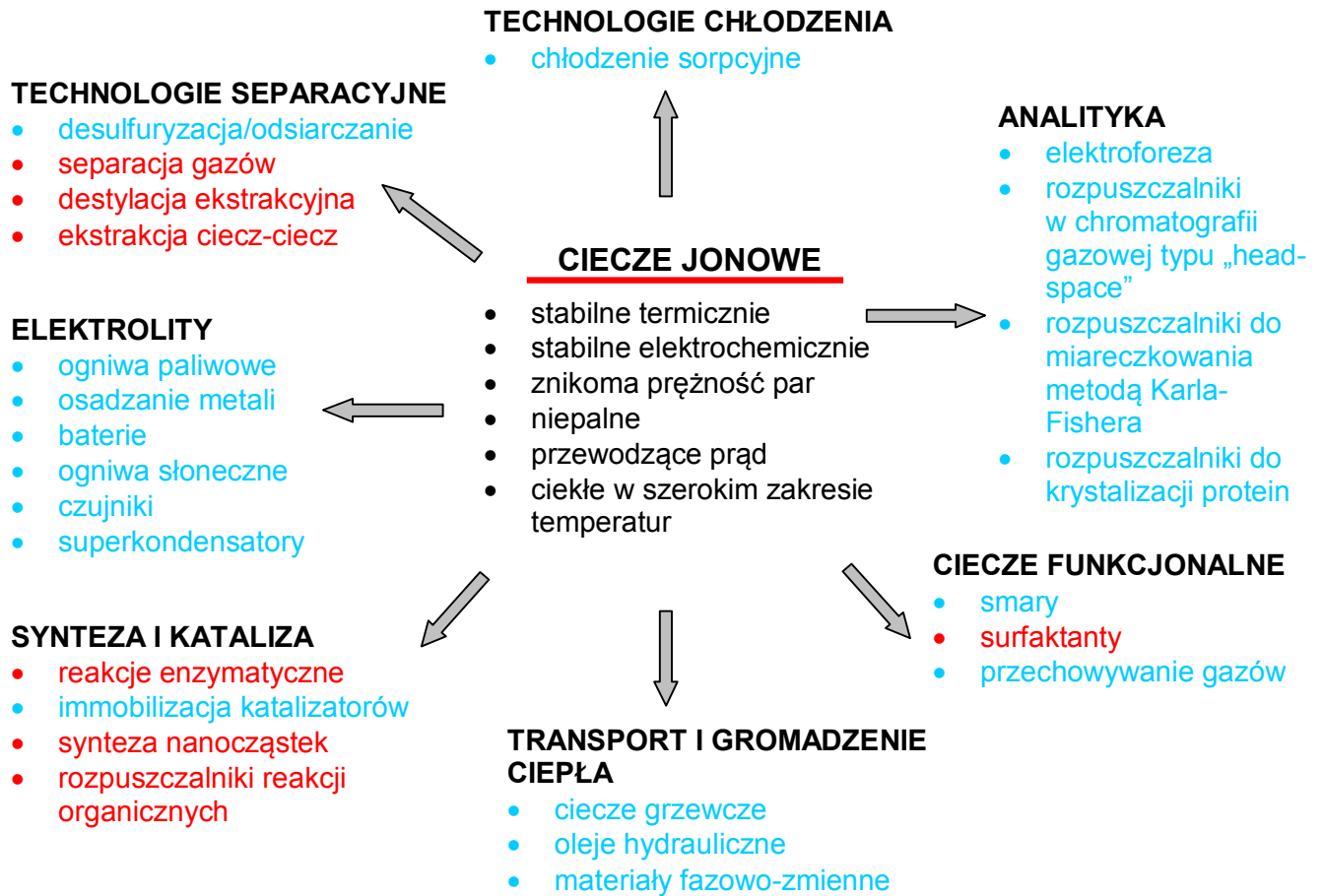
3. Zastosowanie cieczy jonowych

Ciecze jonowe stosowane są nie tylko jako rozpuszczalniki, ale także wykorzystuje się ich właściwości fizyko- i elektrochemiczne. Główne kierunki wykorzystania obejmują procesy elektrochemiczne, separacyjne, reakcje katalityczne oraz zastosowanie jako ciecze funkcjonalne [68, 73-74]. Poprzez odpowiedni dobór CJ do reakcji można osiągnąć wyższą selektywność, wydajność produktu, łatwiejszą kontrolę dystrybucji produktów reakcji, a w niektórych przypadkach także zwiększenie szybkości reakcji. Zastosowanie CJ pozwala ograniczyć ilość stosowanego rozpuszczalnika oraz katalizatora. Ponadto, reakcje w CJ mogą zachodzić w niższych temperaturach, umożliwiając ograniczenie kosztów związanych ze zużyciem energii [68].

Niemieszalność cieczy jonowych z wieloma mediami wykorzystuje się w procesach separacyjnych. Przykładowo, CJ stosuje się do separacji mieszanin azeotropowych, takich jak woda-metanol oraz woda-tetrahydrofuran (metoda destylacji ekstrakcyjnej). Opracowywany przez BASF proces umożliwia obniżenie kosztów separacji oraz kosztów związanych z odzyskiem czynnika separującego [68, 75].

Na Rys. 8 przedstawiono możliwe kierunki wykorzystania cieczy jonowych. Kolorem czerwonym zaznaczono procesy, w których istotną rolę odgrywać może agregacja. Ciecze jonowe mogą ulegać agregacji wszędzie tam, gdzie stosuje się kontakt tych związków z wodą lub innymi rozpuszczalnikami, czyli przede wszystkim w procesach separacyjnych oraz syntezie chemicznej. Właściwości powierzchniowe cieczy jonowych będą warunkowały efektywność operacji i procesów jednostkowych. Przykładowo, transfer związków chemicznych przez powierzchnię międzyfazową ciecz-ciecz jest ważną częścią ekstrakcji kontrolowaną przez indywidualne zaadsorbowane na granicy faz. Obecność agregatów cieczy jonowych może powodować obniżenie wydajności procesu, poprzez częściową ekstrakcję produktu do agregatów, a w konsekwencji obniżenie ilości ekstrahowanego produktu. Z drugiej

strony, agregacja może umożliwiać zachodzenie reakcji, procesów, np. w katalizie micelarnej, nanofiltracji.



Rys. 8. Możliwości zastosowania cieczy jonowych (wg IoLITech).

4. Zagadnienia środowiskowe

4.1. Toksyczność cieczy jonowych

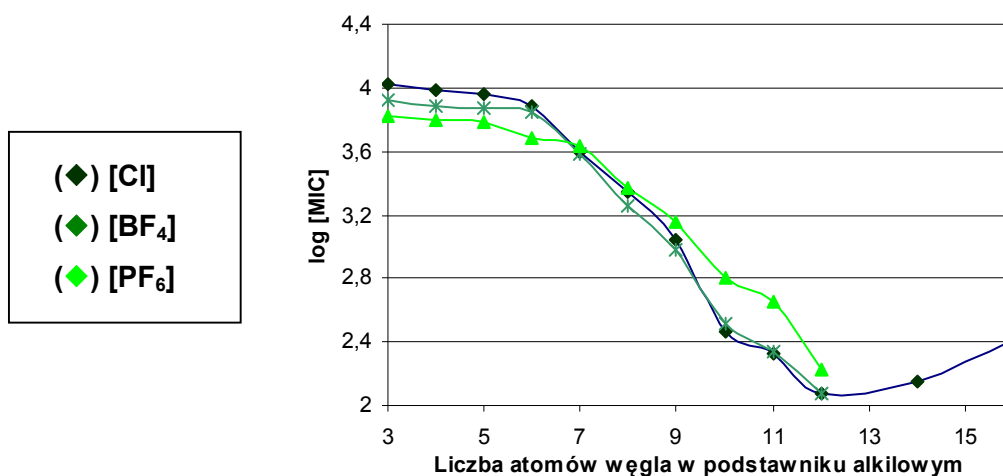
Wpływ imidazoliowych cieczy jonowych na środowisko, a w szczególności: toksyczność, biodegradowalność, migracja do wód powierzchniowych i gruntowych oraz transport/retencja w gruntach, jest determinowany zarówno przez właściwości fizykochemiczne samej cieczy jonowej jak i właściwości matrycy środowiskowej.

Przeprowadzone badania toksyczności cieczy jonowych miały na celu ocenę wpływu tych związków na środowisko oraz projektowanie związków bardziej przyjaznych środowisku.

Imidazoliowe ciecze jonowe obok związków o kationie pirydynowym oraz pirolidyniowym zostały zakwalifikowane do Amerykańskiego Narodowego Programu Toksykologicznego w celu określenia ich toksyczności, w związku z szerokim zainteresowaniem tymi związkami [76]. Analiza zależności pomiędzy strukturą a aktywnością ICJ o różnych kationach i anionach wykazała, że w przypadku prawie wszystkich organizmów wykorzystywanych w testach toksyczności (drobnoustroje [58, 77-78], glony (*Scenedesmus spp.*) [79-80], mięczaki (*Physa acuta*, *Dreissena polymorpha*) [81], nicienie (*Caenorhabditis elegans*) [82], dżdżownice [83], wioślarki (*Daphnia magna*,) [80-81, 84-85], ryby (*Danio rerio*, *Pimephales promelas*) [86]), długość łańcucha alkilowego jest głównym wyznacznikiem aktywności biologicznej.

Aktywność przeciwdrobnoustrojowa pochodnych imidazoliowych o różnej strukturze była przedmiotem kilku publikacji. DembereInyamba i współautorzy (2004) opisali aktywność przeciwdrobnoustrojową dziewięciu halogenków - pochodnych 1-alkilo-3-hydroxyetylo-2-metyloimidazoliowych, 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych oraz N-alkilo-N-hydroksyetylopirolidinoniowych wobec siedmiu szczepów bakterii i grzybów [77]. Biostatyczną aktywność bromków butylo-, heksylo- i oktyloimidazoliowych oraz pyridyniowych wobec wybranych mikroorganizmów (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens* oraz *Saccharomyces cerevisiae*) opisali Docherty i współautorzy (2005) [78]. Carson i współautorzy (2009) wykazali aktywność przeciwdrobnoustrojową oraz przeciwbiofilmową pięciu chlorków z grupy soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych [58]. Przedmiotem badań Pernaka i współpracowników była synteza i aktywność przeciwdrobnoustrojowa pochodnych 3-alkoksymetylo-1-metyloimidazoliowych, alkilometyloimidazoliowych, N-alkoksypirydyniowych [87-89]. Przykładową

zależność pomiędzy aktywnością biostatyczną a długością podstawnika alkilowego w kationie soli 3-alkoksymetylo-1-metyloimidazoliowych otrzymaną przez Pernaka i współpracowników przedstawiono na Rys. 9. [89]. Autorzy wykazali, że generalnie im dłuższy podstawnik cieczy jonowej tym niższa wartość minimalnego stężenia hamującego rozwój drobnoustrojów (MIC). Zaobserwowano ponadto, że po przekroczeniu określonej długości podstawnika alkilowego w kationie, aktywność biostatyczna dalej nie wzrasta. Nie podjęto jednak próby opisu i wytłumaczenia tego zjawiska.



Rys. 9. Średnie wartości minimalnego stężenia hamującego rozwój ziarniaków dla soli 3-alkoksymetylo-1-metyloimidazoliowych [89]

Ponadto zaobserwowano, że toksyczność soli posiadających podstawnik alkilowy z grupą funkcyjną jest niższa niż pochodnych posiadających łańcuch węglowodorowy, a zwiększenie liczby grup alkilowych w pierścieniu heterocyklicznym prowadzi do zwiększenia aktywności biologicznej [87-89].

Należy nadmienić, że aktywność przeciwdrobnoustrojową cieczy jonowych rozpatruje się z dwóch perspektyw. Z jednej strony toksyczność oznacza negatywne oddziaływanie na środowisko, trudności biodegradacyjne, a w konsekwencji utrudnienia w oczyszczaniu ścieków i samooczyszczaniu wód powierzchniowych. Z drugiej strony, poszukuje się związków chemicznych o właściwościach biobójczych, które mogłyby zastąpić komercyjnie stosowane, niebezpieczne dla człowieka biocydy. W związku z powyższym kilka grup badawczych m.in. zespół Pernaka zaproponowało metody syntezy różnych pochodnych cieczy jonowych wykazujących aktywność biobójczą [13, 90-91].

Porównując imidazoliowe ciecze jonowe z wybranymi związkami chemicznymi zaobserwowano, że toksyczność jest zbliżona do toksyczności wielu stosowanych przemysłowo rozpuszczalników [92-93]. W Tab. 5 przedstawiono wyniki badań LC₅₀ ICJ dla *Daphnia magna* otrzymane przez Bernot i współautorów wraz z wartościami literaturowymi opublikowanymi dla przemysłowo stosowanych chemikaliów. Toksyczność ostra ICJ jest zbliżona do LC₅₀ takich rozpuszczalników jak fenol, acetonitryl, natomiast wyższa niż benzenu i toluenu. Wyższą toksyczność wykazują chlor i amoniak [81].

Tab. 5. Toksyczność ostra (LC₅₀) dla *Daphnia magna* dla cieczy jonowych oraz wybranych związków chemicznych [81]

Związek chemiczny	LC ₅₀ 48h (mg/l)	Literatura
chlor	0,12-0,15	[94]
amoniak	2,90-6,93	[94]
metanol	3,23	[95]
etanol	5,68	[95]
acetonitryl	7,6	[96]
[BMIM][Br]	8,03	[81]
[BMIM][BF ₄]	10,68	[81]
[BMIM][Cl]	14,80	[81]
[BMIM][PF ₆]	19,91	[81]
fenol	10-17	[81]
chlorobenzen	86	[96]
1,2-dichloroetan	220	[96]
toluen	310	[96]
benzen	356-510	[97]
octan etylu	560-819	[97]

W celu określenia potencjalnego wpływu ICJ na człowieka Stepnowski i współautorzy zastosowali test WST-1 do oceny cytotoxyczności soli imidazoliowych w stosunku do ludzkich komórek nowotworowych [98]. Autorzy zaobserwowali, że w porównaniu z powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami (dichlorometan, ksylen, etanol) ciecze jonowe wykazują 4-5 krotnie niższe wartości EC₅₀. Stolte i współautorzy analizie poddali ciecze jonowe o różnych anionach w stosunku do szczurzych komórek białaczki wykazując, że struktura kationu jest podstawowym czynnikiem wpływającym na toksyczność ICJ, podczas gdy rola anionu jest niejasna. Jednak anion determinuje fizykochemiczne właściwości soli imidazoliowych, m.in. rozpuszczalność, lepkość oraz temperaturę topnienia [99].

Zdania autorów, co do wpływu anionu na toksyczność cieczy jonowych są podzielone [89, 100].

4.2. Sorpcja cieczy jonowych na powierzchni komponentów gleb, minerałów oraz osadów dennych

Konsekwencją rozprzestrzeniania się cieczy jonowych w środowisku wodnym jest sorpcja kationów imidazoliowych na powierzchniach mineralnych, glebach oraz osadach dennych. Należy wspomnieć także o migracji cieczy jonowych do wód gruntowych, która zależy od retencji związku i porowatości gleby, od rozpuszczalności związku w wodzie oraz zawartości wody w glebie.

Pierwszą pracę dotyczącą sorpcji imidazoliowych cieczy jonowych opublikowali w 2004 Gorman-Lewis i Fein [101]. Autorzy wykazali, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy może ulegać sorpcji na minerałach ilastych.

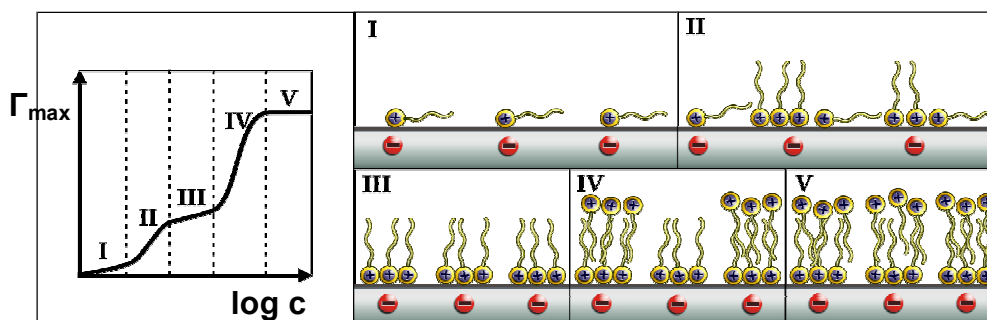
Przeprowadzono także badania sorpcji cieczy jonowych w glebach i osadach dennych [10, 102-103]. Współczynniki sorpcji dla serii soli alkilimidazoliowych w wybranych typach gleb zróżnicowanych pod kątem składu mineralnego oraz zawartości materii organicznej świadczą o retencji badanych kationów (od 2 do około 400 ml/g), przy czym nasilenie sorpcji wzrasta z wydłużaniem łańcucha alkilowego kationu. Ponadto, wykazano silniejszą sorpcję pochodnych imidazoliowych na osadach dennych niż glebie [104].

Zaobserwowano, że w przypadku gleby główną rolę w retencji odgrywa zawartość materii organicznej, pojemność wymiany kationowej (CEC), pH, udział frakcji mineralnych i organicznych oraz uziarnienie [105]. Z kolei dla imidazoliowych cieczy jonowych, retencja w glebach zależy przede wszystkim od sorpcji na frakcji mineralnej i organicznej.

Według Stepnowskiego i współautorów sorpcja cieczy jonowych na minerałach i glebach może przekraczać CEC w związku z adsorpcją dwuwarstwową. Autorzy wyznaczyli dwa współczynniki podziału: jeden dla sorpcji pierwszej warstwy cieczy jonowych na powierzchni minerału (oddziaływania coulombowskie) oraz drugi dla sorpcji na wcześniej zaadsorbowanej warstwie cieczy jonowej (oddziaływania hydrofobowe). Wykazano, że nasycenie drugiej warstwy występuje głównie w przypadku związków długołańcuchowych [102, 106]. Własny model hipotetyczny sorpcji dwuwarstwowej cieczy jonowych na ujemnie naładowanej powierzchni, oparty o dane literaturowe [107], uwzględniający adsorpcję pojedynczych cząsteczek (I i II),

nasycenie monowarstwy (III) oraz tworzenie dwuwarstwy adsorpcyjnej (IV i V), przedstawiono na Rys. 10.

Wnioskuje się, że zdolność adsorpcji wynika z możliwości tworzenia wiązań van der Waalsa z materią organiczną oraz oddziaływań elektrostatycznych z frakcją mineralną i materią organiczną. Opinie autorów w kwestii, który z mechanizmów jest dominujący są jednak podzielone [10, 102, 108]. Wynika to ze złożoności i zmienności matrycy, jaką jest gleba.



Rys. 10. Pięcioetapowy model sorpcji cieczy jonowych na ujemnie naładowanych powierzchniach

Aproksymacja wyników doświadczalnych modelem izotermę Freundlicha potwierdza wielowarstwowy mechanizm sorpcji [102]. W związku z powyższym, ciecze jonowe mogą działać jako modyfikatorzy powierzchni mineralnych podobnie, jak to się dzieje w przypadku związków powierzchniowo-czynnych.

4.3. (Bio-)degradacja

Przeprowadzone próby biodegradacji z zastosowaniem osadu czynnego [85, 109] oraz fotodegradacji [12] wykazały, że pochodne imidazoliowe nie są związkami łatwo biodegradowalnymi, ani łatwo fotodegradowalnymi. Zgodnie ze standardami OECD (ang. Organisation for Economic Cooperation and Development) jako łatwo biodegradowalne związki klasyfikuje się te, które ulegają w 60-70% biodegradacji w ciągu 10 dni w trakcie 28 dniowego testu [110]. Wykazano zależność stopnia biodegradacji od długości podstawnika alkilowego w kationie [7, 80, 111]. Wybrane wyniki biodegradacji pierwotnej (strukturalnej zmiany związku macierzystego prowadzącej do utraty charakterystycznych właściwości) metodą osadu czynnego pochodnych alkiloimidazoliowych otrzymane przez Stolte i współpracowników przedstawiono w Tab. 6. Zaobserwowano, że [BMIM] jest kationem odpornym na

degradację biologiczną, podczas gdy wprowadzenie dłuższego podstawnika [HMIM] lub [OMIM] skutkuje występowaniem mineralizacji [7].

Tab. 6. Efektywność biodegradacji pochodnych imidazoliowych [7] określona jako biodegradacja pierwotna w [%]

Związek	Dzień 4	Dzień 9	Dzień 17	Dzień 24	Dzień 31
[IM]	100	100	100	100	100
[EMIM][Cl]	0	0	0	0	0
[BMIM][Cl]	0	0	0	0	0
[HMIM][Cl]	0	0	5	8	11
[OIM][Cl]	0	0	0	0	0
[OMIM][Cl]	31	40	81	100	100
[OMPy][Cl]*	0	25	33	97	100

* chlorek 1-oktylo-3-metylopirydyniowy

Wyższy stopień biodegradacji osiągnięto przez wprowadzenie grupy estrowej, oraz eterowej do hydrofobowego podstawnika w kationie oraz zastosowanie anionu oktylosiarczanowego [85, 109, 112]. Ponadto, związki o kationie pirydyniowym okazały się być związkami bardziej przyjaznymi środowisku. Przedstawione w Tab. 7 wyniki badań wykonane według testu „Die-Away” (analiza rozpuszczalnego węgla organicznego) wskazują, że chociaż bromek 1-butylo-3-metylopirydyniowy jest związkiem trudno biodegradowalnym, to wydłużenie podstawnika alkilowego do sześciu atomów węgla zapewnia mineralizację w 97% w ciągu 49 dni. Jako łatwo biodegradowalny sklasyfikowano kation oktylopirydyniowy, który ulega mineralizacji w 96% w ciągu 25 dni [111].

Tab. 7. Stopień biodegradacji wybranych cieczy jonowych (test „Die-Away” według OECD 301A) [111]

Związek	Czas inkubacji [dni]	Stopień degradacji [%]
[BMIM][Br]	43	0
[HMIM][Br]	37	54
[OMIM][Br]	38	41
[BMPy][Br]	43	0
[HMPy][Br]	49	97
[OMPy][Br]	25	96

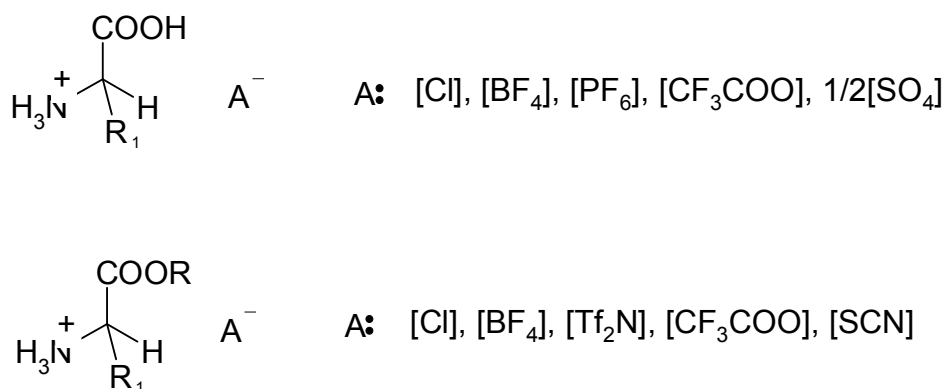
Należy zwrócić uwagę na fakt, że chociaż wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie skutkuje wzrostem toksyczności związku, w przypadku biodegradacji ta zależność jest odwrotna. Związki o dłuższym łańcuchu węglowodorowym ulegają

mineralizacji szybciej i w wyższym stopniu. Wnioskuje się, że może być to wynikiem łatwiejszego dostępu drobnoustrojów do łańcucha alkilowego w przypadku związków o dłuższych podstawnikach. Po drugie, sole o dłuższych podstawnikach jako związki bardziej toksyczne mogą odgrywać rolę czynników eliminujących drobnoustroje niezdolne do wykorzystywania ich jako źródła węgla i umożliwiającymi szybszy wzrost drobnoustrojom zdolnym do przeprowadzenia biodegradacji [111].

Omawiając wpływ cieczy jonowych na drobnoustroje osadu czynnego zaobserwowano zjawisko sorpcji na kłaczkach osadu czynnego, które może warunkować biodostępność cieczy jonowych w oczyszczalniach ścieków [101, 113].

Jako metodę efektywnej degradacji trudno biodegradowalnych kationów cieczy jonowych zaproponowano zastosowanie metod elektrochemicznych. W wyniku elektrolizy kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego uzyskano degradację do łatwo biodegradowalnych produktów [7]. Ponadto, efektywną degradację uzyskano także w wyniku utlenienia cieczy jonowej w wodnym roztworze H_2O_2/CH_3COOH w polu fal ultradźwiękowych [22].

Od niedawna prowadzone są prace nad projektowaniem oraz syntezą CJ nowej generacji, które charakteryzowałyby się obniżoną toksycznością oraz łatwą biodegradacją. Carter i współautorzy opisali związki, w których jako aniony zastosowano jonowe formy substancji słodzących acesulfam i sacharynę [114]. Z kolei Tao i współautorzy [115] zaproponowali sole oparte o naturalnie występujące aminokwasy, przykłady przedstawiono na Rys. 11:



Rys. 11. Ciecze jonowe oparte o aminokwasy według [115]

5. Agregacja cieczy jonowych w roztworach wodnych

5.1. Właściwości powierzchniowe w odniesieniu do cieczy jonowych

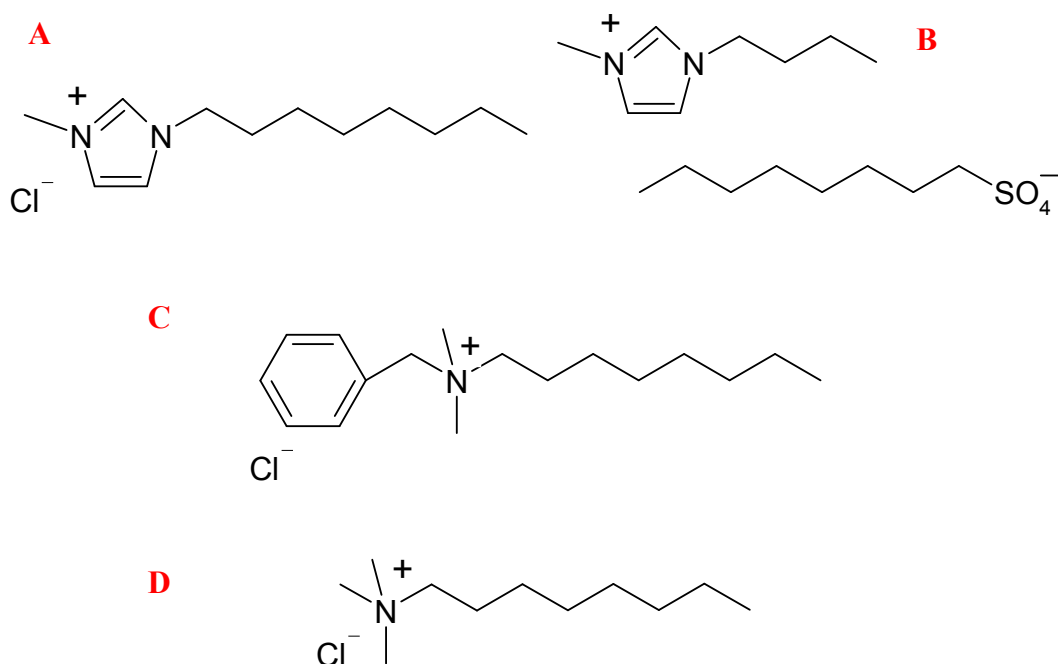
W literaturze przedmiotu można wskazać trzy kierunki badań, jakie obecnie prowadzone są nad imidazoliowymi cieciami jonowymi i ich właściwościami powierzchniowymi:

- Pierwsza grupa publikacji dotyczy amfifilowej natury wybranych cieczy jonowych, głównie pochodnych imidazoliowych, ich zdolności do agregacji w roztworach wodnych [9, 116-121].
- Druga grupa obejmuje właściwości rozpuszczalnikowe cieczy jonowych i ich zdolność do rozpuszczania typowych związków powierzchniowo-czynnych (ZPC) [122-123], amfifilowych polimerów [124] oraz innych ICJ [125-126].
- Trzeci kierunek dotyczy badań, w których ICJ wykorzystuje się jako współsurfaktanty dodawane do wodnych roztworów typowych związków powierzchniowo-czynnych w celu modyfikacji ich właściwości powierzchniowych i zachowania się w układzie [9, 116].

Analiza struktury imidazoliowych cieczy jonowych prowadzi do założenia, że związki te mogą wykazywać aktywność powierzchniową zbliżoną do jonowych związków powierzchniowo-czynnych. Jak przedstawiono na Rys. 12 A i B, zarówno kation jak i anion mogą zawierać obdarzoną ładunkiem „głowę” oraz hydrofobowy „ogon”. Obecność podstawnika alkilowego o różnej długości oraz budowie umożliwia oddziaływania typu van der Waalsa, hydrofilowa „głowa” – oddziaływania elektrostatyczne oraz wodorowe, a aromatyczny pierścień oddziaływania typu π - π [127].

Amfifilowa budowa imidazoliowych cieczy jonowych oraz wyżej wspomniane oddziaływania determinują właściwości zbliżone do stosowanych przemysłowo kationowych związków powierzchniowo-czynnych, tzn. aktywność powierzchniową, agregację w roztworach, biobójczość, a w konsekwencji warunkują potencjalne zastosowania amfifilowych soli imidazoliowych i ich dystrybucję w środowisku. Wspomniane właściwości wynikają z możliwości gromadzenia się ICJ na

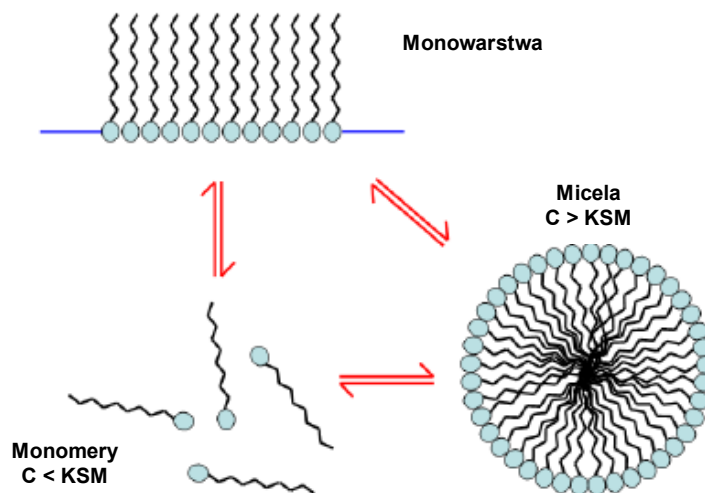
powierzchniach międzyfazowych gaz/ciecz/ciało stałe oraz tworzenia uporządkowanych struktur w roztworach [128].



Rys. 12. Porównanie struktur cieczy jonowych oraz kationowych związków powierzchniowo-czynnych: A – chlorek 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy, B – oktylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, C – chlorek benzalkoniowy, D – chlorek oktylotrimetyloamoniowy

Gromadzenie się cząsteczek związku powierzchniowo-czynnego na granicy faz powietrze/woda (Rys. 13) zależy od natury rozpuszczalnika i jest wynikiem dwóch przeciwstawnych procesów. Z jednej strony cząsteczki dążą do uniknięcia energetycznie niekorzystnego kontaktu łańcuchów węglowodorowych z wodą (energia swobodna cząsteczki ZPC umieszczonego na granicy faz jest niższa niż cząsteczki w fazie wodnej), a więc do takiego przegrupowania cząsteczek substancji rozpuszczonej, aby osiągnąć najmniejszą powierzchnię rozdziału faz w stosunku do objętości fazy ciągłej. Procesem przeciwstawnym jest dyfuzja przeciwdziałająca organizacji cząsteczek na powierzchni roztworu.

W przypadku związków powierzchniowo-czynnych pierwsze zjawisko przeważa, co skutkuje wyparciem cząsteczek z głębi roztworu na powierzchnię. Adsorpcja na granicy faz prowadzi do obniżenia energii powierzchniowej obserwowanej jako zmiana napięcia powierzchniowego.



Rys. 13. Występowanie związków powierzchniowo-czynnych w różnych fazach w zależności od stężenia związku w roztworze [129]

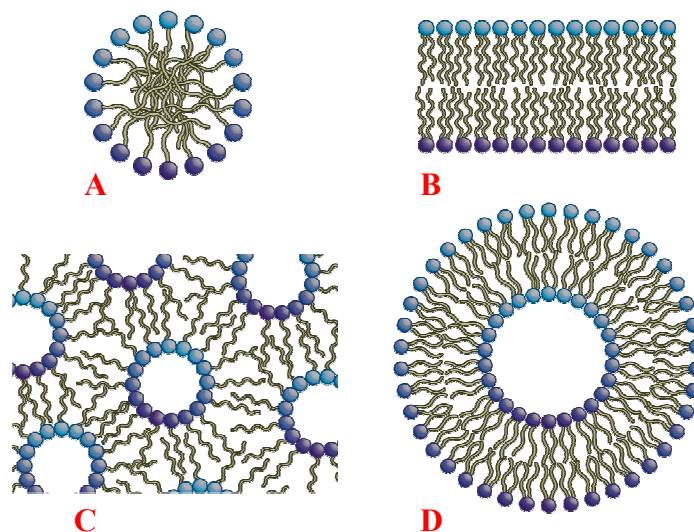
Nasycenie granicy faz cząsteczkami związku amfifilowego i dalsze zwiększanie jego stężenia powoduje przechodzenie cząsteczek do wody, co oznacza wzrost energii swobodnej układu w wyniku obecności i zwiększania się ilości alkilowych podstawników w wodzie. W roztworach rozcieńczonych związki te występują w postaci pojedynczych cząsteczek (Rys. 13). Cząsteczki amfifilowe ulegają rozpuszczeniu w wodzie pomimo obecności hydrofobowego łańcucha dzięki hydratacji polarnej głowy przez cząsteczki rozpuszczalnika. W związku z tym, że oddziaływania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody są silniejsze niż oddziaływania cząsteczek wody z grupami metylenowymi, następuje uporządkowanie cząsteczek wody wokół niepolarnych fragmentów cząsteczek ZPC, związane z obniżeniem entropii oraz niekorzystnym termodynamicznie wzrostem energii swobodnej. Hydrofobowe podstawniki alkilowe są wypierane z fazy wodnej.

Po przekroczeniu krytycznego stężenia micelizacji (KSM) cząsteczki spontanicznie organizują się tworząc struktury o rozmiarach koloidalnych z hydrofobowymi łańcuchami zorientowanymi do wnętrza agregatu (Rys. 13). Właściwości fizykochemiczne takich układów w zdecydowany sposób różnią się od właściwości pojedynczych cząsteczek [30-31]. Agregacja cząsteczek amfifilowych jest wynikiem dążenia do ograniczenia niekorzystnego energetycznie kontaktu pomiędzy cząsteczkami wody a niepolarnymi fragmentami cząsteczek [130].

Krytyczne stężenie, przy którym rozpoczyna się agregacja odzwierciedla równowagę między hydrofobowymi oddziaływaniami występującymi pomiędzy

niepolarnymi fragmentami cząsteczki amfifilowej, hydratacją i elektrostatycznym odpychaniem między grupami hydrofilowymi [131]. Zjawisko to wynika z obniżenia energii swobodnej i jest korzystnie termodynamicznie. Agregaty cząsteczek amfifilowych są termodynamicznie trwałe i pozostają w stanie równowagi z pojedynczymi cząsteczkami ZPC w roztworze oraz cząsteczkami tworzącymi inne micela. Micela nie jest statycznym tworem, ale ciągle fluktuującym układem, przy czym ciągłym zmianom ulegają zarówno kształt jak i liczba cząsteczek tworzących micelę, czyli liczba agregacji (N_{agg}) [130]. Wielkość ta zależy przede wszystkim od rodzaju ZPC i jego struktury. Ponadto, równowagę dynamiczną tworzenia i rozpadu micel można przesunąć zmieniając parametry roztworu, np. temperaturę, ciśnienie, pH, siłę jonową [132].

Najczęściej tworzonymi strukturami przez cząsteczki amfifilowe są względnie małe micela sferyczne (liczba agregacji < 100), jednakże ZPC mogą agregować tworząc zróżnicowane formy – cylindryczne, dwuwarstwowe molekularne czy membrany - zależne od struktury związku amfifilowego oraz warunków układu [130, 133-134]. Najczęściej spotykane struktury tworzone przez ZPC w wodzie zamieszczono na Rys. 14. W rozpuszczalnikach niepolarnych powstają micela odwrócone [135] itp.



Rys. 14. Przykłady struktur tworzonych przez związki powierzchniowo-czynne:
A – micela, B – dwuwarstwa, C – micela odwrócona, D - liposom

Na powierzchni micel utworzonych przez jonowe związki powierzchniowo-czynne znajduje się ładunek powierzchniowy, częściowo neutralizowany przez przeciwyjony związane w warstwie Sterna. Pozostałe przeciwyjony tworzą rozmytą warstwę podwójną [136].

Parametrami opisującymi zjawisko adsorpcji są m.in.:

- Γ_{\max} – maksymalny nadmiar powierzchniowy, [mol/m²],

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{mRT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_i} \right)_{T,P} \quad (5.1)$$

gdzie:

c_i - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze, [mol/dm³],

σ – napięcie powierzchniowe, [mN/m],

m – współczynnik związany ze stopniem dysocjacji związku powierzchniowo-czynnego, dla cieczy jonowych, czyli związków jonowych typu 1:1 współczynnik wynosi 2,

R – stała gazowa, 8,314 [J/mol·K],

T – temperatura bezwzględna, [K].

- A_{\min} - minimalna powierzchnia, zajmowana przez cząsteczkę związku powierzchniowo-czynnego przy maksymalnym wypełnieniu powierzchni, [m²],

$$A_{\min} = \frac{10^{16}}{N_A \cdot \Gamma_{\max}} \quad (5.2)$$

gdzie:

N_A – liczba Avogadro, 6,023·10²³ [1/mol].

- pC_{20} - sprawność obniżania napięcia powierzchniowego, wyrażana jako ujemny logarytm ze stężenia związku powierzchniowo-czynnego, przy którym następuje obniżenie początkowego napięcia powierzchniowego o 20 mN/m, związane z utworzeniem monowarstwy adsorpcyjnej. Według Rosena [32], przy tej wartości stężenie ZPC jest zbliżone do minimalnego stężenia, które zapewnia maksymalną adsorpcję na powierzchni międzyfazowej (powierzchnia jest nasycona w 84,0-99,9%).

Parametrami opisującymi zjawisko micelizacji i pozwalającymi na porównanie aktywności powierzchniowej związków powierzchniowo-czynnych są:

- **KSM** – krytyczne stężenie micelizacji, stężenie ZPC, przy którym rozpoczyna się agregacja, powyżej którego zmianie ulegają właściwości fizykochemiczne roztworu, [mol/dm³],
- σ_{KSM} - efektywność obniżania napięcia powierzchniowego, [N/m], która dostarcza informację na temat wartości, do której dany związek jest zdolny

obniżyć napięcie powierzchniowe przy stężeniu krytycznym. Im niższa wartość σ_{KSM} , tym związek efektywniej obniża napięcie powierzchniowe i skuteczniej może solubilizować inne substancje [134]. Związki powierzchniowo-czynne o charakterze jonowym, niejonowym oraz amfoterycznym obniżają napięcie powierzchniowe do wartości granicznej zawierającej się w przedziale 30-40 mN/m, w zależności od struktury związku. Niższe wartości (około 20 mN/m) mogą być osiągnięte przez fluorowane pochodne [137].

5.2. Micelizacja cieczy jonowych w środowisku wodnym

Jedną z pierwszych publikacji przedstawiających agregację ICJ w wodzie jest praca Miskolczy i współautorów (2004). Autorzy opisali micelizację oktylosiarczanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego stosując metody pomiaru przewodnictwa właściwego, mętności oraz spektroskopii UV-Vis w obecności wskaźnika solwatochromowego. Zaobserwowano tworzenie micel w roztworze wodnym, co było oczekiwane w związku z faktem, że micelizacja związków zawierających anion oktylosiarczanowy została już opisana w literaturze [9]. Kontynuując badania (2007) autorzy opisali agregację serii bromków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych ($[\text{C}_n\text{MIM}][\text{Br}]$) w wodzie w 298K. W badaniach wykorzystano metodę konduktometryczną oraz spektroskopii fluorescencyjnej. Przedstawiono liniową zależność KSM od liczby atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Wyznaczone liczby agregacji poszczególnych soli okazały się być niższe niż wartości literaturowe odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych o tym samym anionie [117]. W Tab. 8 zestawiono dostępne w literaturze wartości KSM wyznaczone dla pochodnych 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych.

Zjawisko agregacji trzech imidazoliowych cieczy jonowych - tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$) oraz chlorku i jodku 3-metylo-1-oktyloimidazoliowego ($[\text{OMIM}][\text{Cl}]$ i $[\text{OMIM}][\text{I}]$) w wodzie zostało opisane przez Bowersa i współautorów (2004). Autorzy zastosowali metodę konduktometryczną, tensometryczną oraz technikę niskokątowego rozpraszania neutronów (SANS). Badania wykazały, że ICJ zachowują się jak krótkołańcuchowe ZPC i tworzą micelle przy stężeniu wyższym niż KSM. Analiza roztworów techniką SANS dostarczyła informacji na temat kształtu agregatów. Autorzy wnioskują, że krótkołańcuchowy $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ tworzy system polidispersyjnych sferycznych agregatów, $[\text{OMIM}][\text{I}]$

układ regularnych jonowych micel o kształcie zbliżonym do kulistego, natomiast stężony [OMIM][Cl] struktury o kształcie dysku [138].

Sireix-Plenet i współautorzy (2004) badali micelizację bromku 1-decylo-3-metyloimidazoliowego ([DMIM][Br]) w wodzie stosując pomiary potencjometryczne i konduktometryczne. Zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia związku powyżej KSM wzrasta siła oddziaływań między kationowym agregatem i przeciwjonem. Ponadto wysunięto hipotezę o tworzeniu dwóch wzajemnie przenikających się faz, których obecność powoduje obniżenie przewodnictwa właściwego dla wysokostężonych roztworów [139].

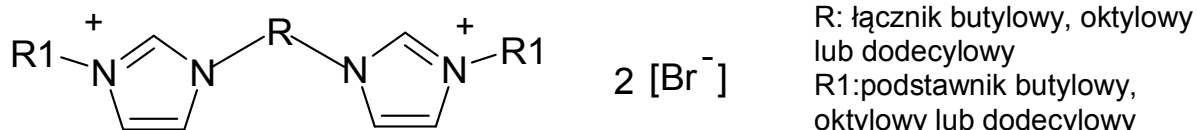
Bromki 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe były także przedmiotem badań Toh (2006) [70] oraz Goodchild (2007) [118] i współautorów. Obecność agregatów micelarnych zaobserwowano dla związków posiadających 6 i więcej atomów węgla w łańcuchu alkilowym, patrz Tab. 8. Według Goodchild i współautorów, [OMIM][Br] i [DMIM][Br] o stężeniach wyższych niż KSM tworzą agregaty o kształcie zbliżonym do kulistego, a wzrost stężenia [DMIM][Br] skutkuje zwiększaniem rozmiaru oraz wydłużaniem micel. Autorzy wykazali także obecność liotropowych mezofaz w stężonych roztworach [OMIM][Br] i [DMIM][Br] stosując dyfrakcję rentgenowską i spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego $^1\text{H NMR}$. Wyniki sugerują obecność głównie faz sześciennych w układzie.

Inoue i współautorzy (2007) zastosowali metodę konduktometryczną do wyznaczenia KSM, stopnia wiązania przeciwjonu do miceli, N_{agg} oraz predykcji parametrów termodynamicznych micelizacji wodnych roztworów długołańcuchowych pochodnych 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych (C_{12} – C_{16}) o anionie bromkowym. Podobnie jak w pracy Vanyur [117] wartości KSM oraz N_{agg} bromków metyloimidazoliowych okazały się być niższe niż odpowiednie wartości wyznaczone dla analogów alkilotrimetyloamoniowych o tym samym anionie. Analiza termodynamiczna wykazała, że w niskich temperaturach micelizacja wyżej wymienionych związków jest procesem endotermicznym, a po przekroczeniu 293–298K staje się procesem egzotermicznym. Ponadto, siłą napędową micelizacji w niskich temperaturach są zmiany entropii, podczas gdy w wyższych temperaturach parametrem dominującym stają się zmiany entalpii. Zachowanie się ICJ w roztworach wodnych jest zbliżone do typowych jonowych związków powierzchniowo-czynnych [140].

Tab. 8. Wartości krytycznego stężenia micelizacji (mM) soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w funkcji długości podstawnika alkilowego w kationie (*n*) oraz rodzaju anionu, wyznaczone metodą tensometryczną oraz konduktometryczną w 298K

<i>n</i>	[C _{<i>n</i>} MIM][Cl]		[C _{<i>n</i>} MIM][Br]		Inne aniony (przedstawione w nawiasie)	
	wyznaczone metodą		wyznaczone metodą		wyznaczone metodą	
	tensometryczną	konduktometryczną	tensometryczną	konduktometryczną	tensometryczną	konduktometryczną
2			2500 ^[118]	1900 ^[118]		
4			800 ^[118]	700 ^[118] nd ^{[139]*}	800 ^[138] (BF ₄)	820 ^[138] (BF ₄) 1810 ^{[141]*} (BF ₄) 31 ^[9] (OctSO ₄)
6	900 ^[116]		470 ^[127] 600 ^[118]	400 ^[118]		
8	100 ^[138] 220 ^[116]	90 ^[138]	121 ^[127] 150 ^[118]	150 ^[118]	100 ^[138] (I)	150 ^[138] (I)
9			73 ^[70]	74 ^[117] 78 ^[70] 33 ^[143]		
10	39,9 ^[55] 55,0 ^[116]	40,5 ^[55] 60,0 ^[142]	20,0 ^[127] 29,3 ^[143] 40,0 ^[118]	30 ^[118] 40 ^[139] 41 ^[117]	nd ^[116] (Tf ₂ N) nd ^[116] (PF ₆)	
12	13,17 ^[55] 15,0 ^[116]	13,5 ^[55] 20,0 ^[142]	4,3 ^[127] 0,9 ^[143] 10,5 ^[70]	8,5 ^[143] 9,5 ^[140] 9,8 ^[117]	9,2 ^[143] (BF ₄)	7,6 ^[143] (BF ₄)
14	2,98 ^[55] 4,00 ^[116]	3,68 ^[55]	2,3 ^[70]	2,5 ^[117] 2,6 ^[140]		
16	0,88 ^[125] 0,87 ^[55]	0,86 ^[55]	0,6 ^[70] 0,8 ^[127]	0,61 ^[117] 0,65 ^[140] 0,80 ^[127]	1,37 ^[125] (BF ₄)**	

Zróznicowane strukturalnie bromki alkiloimidazoliowe typu gemini zostały zsyntezowane przez Baltazara i współautorów (2007). Porównanie wartości KSM związków typu mono i gemini wykazało, że związki typu dimerycznego charakteryzują się niższym stężeniem krytycznym. Ponadto, wydłużanie łącznika między dwiema „głowami” obserwowane było także jako obniżenie KSM [127].



Rys. 15. Pochodne imidazoliowe typu gemini zsyntetyzowane przez Baltazara [127]

Pierwszą pracą dotyczącą micelizacji chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych opublikowali Blesic i współautorzy (2007), którzy zastosowali metodę tensometryczną, spektroskopii fluorescencyjnej oraz ^1H NMR do obserwacji aktywności powierzchniowej pochodnych o różnej długości łańcucha węglowodorowego (2-14 atomów węgla) oraz różnych anionach: $[\text{Cl}]$, $[\text{PF}_6]$ oraz $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Tworzenie micel, podobnie jak w przypadku odpowiednich bromków, zaobserwowano dla związków posiadających, co najmniej 8 atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu i prosty anion chlorkowy. W przypadku roztworów $[\text{DMIM}]$ posiadających wieloatomowe, przestrzenne aniony nie zaobserwowano micelizacji w warunkach pomiarowych. Autorzy obserwowali także wpływ NaCl , Na_2SO_4 oraz bromku tetrabutylammoniumowego na micelizację $[\text{DMIM}][\text{Cl}]$ oraz $[\text{DDMIM}][\text{Cl}]$ w wodzie. Wszystkie zastosowane związki obniżają KSM, przy czym zwiększanie siły jonowej powoduje nasilenie tego efektu. Otrzymane wartości KSM dla układu ICJ-sól nieorganiczna-woda przedstawiono w Tab. 9. Ponadto, dodatek krótkołańcuchowych $[\text{EMIM}][\text{Cl}]$ oraz $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ do długołańcuchowej ICJ także wywołuje ten sam efekt. Stopień obniżania KSM przez ICJ jest zbliżony do pozostałych soli [116].

Komplementarne badania wykonane zostały przez El Seoud i współautorów (2007) [55]. Autorzy wykazali, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego maleje KSM, stopień jonizacji miceli oraz minimalna powierzchnia przypadająca na cząsteczkę ICJ, natomiast liczba agregacji rośnie [55].

Technika izotermalnej kalorymetrii titracyjnej (ITC), uzupełniona pomiarami przewodnictwa właściwego, została wykorzystana przez Bai i współautorów (2008) do wyznaczenia entalpii micelizacji oraz krytycznego stężenia micelizacji chlorków

1-alkilo-3-metyloimidazoliowych o $n = 10, 12$ i 14 w wodzie w $T = 308$ K. Zaobserwowano, że wydłużenie łańcucha alkilowego skutkuje obniżeniem wartości ΔH_{mic} w związku ze wzmocnieniem oddziaływań pomiędzy łańcuchami alkilowymi kationów. Ujemne wartości ΔG_{mic} potwierdzają samorzutność micelizacji ICJ. Ponadto, agregacja jest napędzana głównie zmianami entropii [144].

Tab. 9. Wpływ rodzaju oraz stężenia elektrolitu na krytyczne stężenie micelizacji soli imidazoliowych [116]

Elektrolit	Stężenie [mM]	Krytyczne stężenie micelizacji [mM]	
		[DMIM][Cl]	[DDMIM][Cl]
NaCl	0	55; 45	15; 7
	50	40; 37	7; 2,5
	150	25; 18	4, 2
Na ₂ SO ₄	0	55	15
	50	40	8
	150	22	3,5

Geng i współautorzy (2009) analizowali agregację trzech długołańcuchowych bromków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w wodzie o 12, 14 i 16 atomach węgla w podstawniku alkilowym, metodami tensometryczną oraz ITC. Wartości napięć powierzchniowych zmierzone w temperaturach 278–328 K umożliwiły obliczenie parametrów termodynamicznych w oparciu o model działania mas. Wyniki potwierdzone zostały techniką izotermalnej kalorymetrii titracyjnej [145].

5.3. Zastosowanie cieczy jonowych jako współsurfaktantów

Właściwości układów micelarnych można modyfikować poprzez dodatek drugiego surfaktantu lub współsurfaktantów. Gdy dodatek związku skutkuje obniżeniem wartości KSM układu mówi się o efekcie synergistycznym, natomiast antagonizm obserwuje się, gdy KSM mieszaniny jest wyższe niż KSM poszczególnych związków [32].

Związki powierzchniowo-czynne wykorzystywane w komercyjnie dostępnych kompozycjach są najczęściej mieszaninami różnych związków amfifilowych. Efekt synergistyczny między ZPC skutkuje poprawą właściwości kompozycji wykorzystujących te związki, a w konsekwencji rozszerza możliwości zastosowania

mieszanin m.in. w tworzeniu i stabilizowaniu emulsji, mieszanin, suspensji oraz zwiększaniu ich odporności na działanie podwyższonych temperatur w różnych gałęziach przemysłu [146].

Wpływ imidazoliowych CJ o różnej długości podstawnika alkilowego na zdolność micelizacji SDS w wodzie opisali Miskolczy oraz Beyaz [9, 147]. Wykazano możliwość zastosowania ICJ do modyfikowania właściwości roztworu SDS poprzez modyfikowanie napięcia powierzchniowego oraz lepkości [9]. Zauważono, że krótkołańcuchowe ICJ podwyższają wartości KSM anionowego SDS, natomiast długołańcuchowe ICJ wywołują efekt odwrotny [147].

Wpływ [BMIM][Br] na agregację kopolimeru blokowego PEO-PPO-PEO (Pluronic 104) w roztworze wodnym był przedmiotem badań Zheng i współautorów (2007). Dodatek ICJ do roztworu micelarnego skutkowało wzrostem rozmiaru micel, w wyniku, jak wykazała analiza NMR, oddziaływań hydrofobowych pomiędzy grupami oksypropylenowymi a kationem imidazoliowym [148].

6. Podsumowanie omówienia literatury

Znikomo niska prężność par imidazoliowych cieczy jonowych, która czyni je atrakcyjnymi substytutami dla konwencjonalnych rozpuszczalników molekularnych, jest często bezkrytycznie utożsamiana z brakiem szkodliwego wpływu na środowisko. Pojęcie wpływu na środowisko obejmuje jednak wiele zagadnień, a w szczególności: migrację związku do wód powierzchniowych i gruntowych, transport/retencję w gruntach, toksyczność, biodegradowalność. W nowoczesnym projektowaniu związków chemicznych, zgodnym z REACH, oceniony musi zostać wpływ cieczy jonowych na środowisko. Wiele publikacji poświęcono dotychczas tematyce (eko)toksyczności oraz biodegradacji imidazoliowych cieczy jonowych. Jednak stan wiedzy na temat ich aktywności powierzchniowej, oddziaływań w wodzie oraz innych mediach jest ograniczony. Spośród niezbędnych badań szczególnie ważna jest ocena wpływu cieczy jonowych na wody powierzchniowe i podziemne jako główną sferę środowiska narażoną na skażenie. Zachowanie się cieczy jonowych w środowisku wodnym nie zostało jednak dotychczas dokładnie poznane.

Agregacja imidazoliowych cieczy jonowych w środowisku wodnym jest tematem nowym, wzbudzającym coraz większe zainteresowanie zarówno z punktu widzenia przemysłowego zastosowania tych soli, jak również ze względu na wpływ na środowisko. Nie przeprowadzono jednak dotychczas systematycznych badań dotyczących agregacji pochodnych 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w wodzie oraz wpływu budowy kationu i anionu związku na ten proces. W latach 2004-2006 opublikowano pięć artykułów przedstawiających badania agregacji pojedynczych związków. W następnych latach liczba publikacji w tym temacie zaczęła stopniowo rosnąć, przy czym dotyczyły one w głównej mierze bromków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, a nie chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych będących przedmiotem dysertacji. Z przeglądu literatury wynika brak badań dotyczących wpływu wielu parametrów na agregację ICJ. Nie przedstawiono systematycznych badań dotyczących temperatury Kraffta, termodynamiki micelizacji, wpływu elektrolitów na micelizację chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, jak również wpływu obecności ICJ w środowisku wodnym na rozpuszczalność związków hydrofobowych mogących stanowić zanieczyszczenie środowiska.

III. CEL I ZAKRES PRACY

Cel pracy

Celem naukowym pracy było opisanie i lepsze zrozumienie agregacji imidazoliowych cieczy jonowych w wodzie oraz opisanie wpływu wybranych czynników na ten proces. Podatność cieczy jonowych na agregację przebadana została w środowisku wodnym. Woda jest ważnym rozpuszczalnikiem, ponieważ większość procesów w technologii jak i biotechnologii opartych jest na zastosowaniu wody. Po drugie poznanie właściwości cieczy jonowych w wodzie niezbędne jest dla lepszego zrozumienia toksyczności oraz rozprzestrzeniania się tych związków w środowisku.

W założeniach głównej hipotezy pracy ciecze jonowe mogą wykazywać aktywność powierzchniową podobną do związków powierzchniowo-czynnych. Chociaż wiedza na temat agregacji cząsteczek oraz oddziaływań coulombowskich między jonami jest dobrze udokumentowana, zjawiska te są praktycznie niepoznane dla soli imidazoliowych.

Realizując cel pracy doktorskiej postawiłam szereg tez, m.in.:

- Imidazoliowe ciecze jonowe wykazują aktywność powierzchniową, zdolność do adsorpcji na granicy faz powietrze/woda oraz ulegają agregacji micelarnej w środowisku wodnym,
- Możliwość tworzenia agregatów zależy od budowy cieczy jonowej - długości podstawnika alkilowego w kationie oraz rodzaju anionu, wydłużanie podstawnika alkilowego w kationie sprzyja agregacji cieczy jonowych w wodzie,
- Sprawność obniżania napięcia powierzchniowego jest zbliżona do sprawności działania soli alkilotrimetyloamoniowych,
- Średnica agregatów oraz liczba agregacji jest funkcją budowy związku,
- Ciecze jonowe ulegające micelizacji charakteryzują się temperaturami Kraffta, zbliżonymi do soli alkilotrimetyloammoniumowych,
- Agregacja micelarna cieczy jonowych zależy od temperatury układu, przebiega spontanicznie, z efektem egzotermicznym, a siłą napędową agregacji jest wzrost entropii układu,

- Obecność prostych elektrolitów w układzie ułatwia agregację imidazoliowych cieczy jonowych, przy czym zwiększanie stężenia elektrolitu dodatkowo sprzyja micelizacji,
- Ciecze jonowe zwiększają rozpuszczalność substancji hydrofobowych obecnych w środowisku wodnym, szczególnie związków aromatycznych ze względu na powinowactwo pierścieni aromatycznych do pierścienia heterocyklicznego kationu imidazoliowego,
- Imidazoliowe ciecze jonowe wykazują aktywność biologiczną zależną od struktury związku (zarówno kationu jak i anionu), podatności na agregację oraz rodzaju drobnoustroju.

Zakres badań

Przedmiotem badań jest agregacja cieczy jonowych w środowisku wodnym, charakterystyka tworzonych struktur oraz wpływu wybranych czynników na agregację.

Założono, że pomiary napięcia powierzchniowego obejmą związki będące kombinacją kationu $[C_nMIM]$ zawierającego różną długość podstawnika alkilowego ($n = 4-18$) oraz różnych anionów np. $[Cl]$, $[OctSO_4]$, $[BF_4]$, $[Tf_2N]$ w 298K. Wyniki tych pomiarów powinny umożliwić wyznaczenie izoterm napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia ICJ, a zarazem wyznaczenie parametrów opisujących przebieg micelizacji:

- krytyczne stężenie micelizacji (KSM),
- maksymalny nadmiar powierzchniowy (Γ_{max}),
- minimalną powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę ICJ przy maksymalnym wypełnieniu powierzchni (A_{min}),
- sprawność obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}),
- efektywność obniżania napięcia powierzchniowego (σ_{KSM}).

Celem potwierdzenia wartości KSM przeprowadzone zostaną pomiary konduktometryczne. Te z kolei dostarczą informacji na temat stopnia jonizacji miceli (β) oraz entalpii swobodnej micelizacji (ΔG_{mic}).

W związku z tym, że agregacja jest głównym aspektem badań, założono, że ważnym etapem będzie wyznaczenie rozmiaru tworzonych agregatów micelarnych oraz liczby agregacji – N_{agg} .

Założono także, że istotna część badań będzie dotyczyła określenia zależności KSM od temperatury oraz wyznaczenia parametrów termodynamicznych micelizacji soli z grupy $[C_nMIM][Cl]$. W tym odniesieniu ważnym zadaniem jest wyznaczenie temperatury Kraffta poszczególnych związków oraz wartości KSM w zakresie 283 – 313K metodą pomiaru przewodnictwa właściwego. Wyniki tych badań powinny dostarczyć informację na temat krytycznej temperatury oraz posłużyć do predykcji parametrów fizykochemicznych micelizacji ICJ. Dodatkowym narzędziem, dostarczającym bezpośrednio wartości entalpii micelizacji (ΔG_{mic}), będzie izotermalna kalorymetria titracyjna (ITC).

Przyjęto, że badania pozwolą określić również wpływ substancji dodatkowych na układ ICJ-woda. Będzie to przede wszystkim wpływ rodzaju i stężenia elektrolitu na zachowanie się wybranej cieczy jonowej w roztworze wodnym, stężenie krytyczne oraz entalpię micelizacji. Jako obiekt badań wybrano $[DMIM][Cl]$ stanowiący długołańcuchowy związek imidazoliowy, ciekły w temperaturze pokojowej (temperatura topnienia 281K). Jako elektrolity z kolei sole o stałym kationie K^+ i zmiennych anionach. Zbadana zostanie także rozpuszczalność micelarna przykładowych węglowodorów alifatycznych i aromatycznych w wybranych roztworach micelarnych cieczy jonowych.

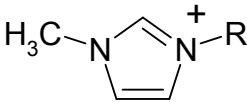
W związku z faktem, że kationowe związki powierzchniowo-czynne łączą aktywność powierzchniową z aktywnością biologiczną postanowiono, że badania uzupełnione zostaną o wyznaczenie właściwości przeciwdrobnoustrojowych imidazoliowych cieczy jonowych wobec bakterii oraz grzybów. W ramach badań określony zostanie wpływ długości podstawnika alkilowego w kationie oraz rodzaj anionu na aktywność biologiczną.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7. Odczynniki chemiczne

Kationy i aniony stosowanych w pracy cieczy jonowych, Merck KGaA, Darmstadt, Niemcy, o czystości > 98%, przedstawiono w Tab. 10, Ciecze jonowe przed zastosowaniem poddawane były suszeniu pod próżnią (0,1 Pa) w temperaturze 343 K zgodnie z procedurą opisaną w [118], a następnie przechowywane w eksykatorze. Dla ułatwienia czytania pracy, struktury, skróty oraz nazwy stosowanych w dysertacji imidazoliowych cieczy jonowych umieszczono także we wkładce ruchomej.

Tab. 10. Skróty i nazwy stosowanych cieczy jonowych

Kation		Anion	
		X ⁻	
[EMIM]	1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[Cl]	chlorek
[BMIM]	1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BF₄]	tetrafluoroboran
[HMIM]	1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[MeSO₄]	metylosiarczan
[OMIM]	3-metylo-1-oktyloimidazoliowy	[OctSO₄]	oktylosiarczan
[DMIM]	1-decylo-3-metyloimidazoliowy	[Tf₂N]	bis(trifluorometanosulfonylo)imidek
[TDMIM]	3-metylo-1-tetradecyloimidazoliowy	[TFMS]	trifluorometylosulfonian
[HDMIM]	1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowy	[pTs]	p-toluenosulfonian
[ODMIM]	3-metylo-1-oktadecyloimidazoliowy		

Inne odczynniki stosowane w badaniach:

- KCl, cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne S.A., Polska,
- KBr, cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne S.A., Polska,
- KJ, cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne S.A., Polska,
- KNO₃, cz.d.a., Polskie Odczynniki Chemiczne S.A., Polska,
- piren, ≥ 99%, Fluka
- chlorek n-decylopirydyniowy, ≥ 96%, Merck,
- chlorek n-cetylopirydyniowy, ≥ 96% Merck,
- etanol do spektroskopii, ≥ 99,9% Merck,

- izopropanol, GC, $\geq 99,8\%$, Fluka,
- dekan, bezwodny $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Co.,
- dodekan, bezwodny $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Co.,
- n- tetradekan, bezwodny $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich Co.,
- toluen, cz.d.a., POCh,
- m-ksylen, cz.d.a., POCh.

Sole nieorganiczne oraz chlorki pirydynowe przed zastosowaniem osuszano w suszarce atmosferycznej lub próżniowej. Do przygotowywania roztworów stosowano wodę dejonizowaną oczyszczoną przy użyciu demineralizatora HLP Smart 2000, Hydrolab, Polska o średnim przewodnictwie właściwym $0,15 \mu\text{S}/\text{cm}$ i napięciu powierzchniowym $72,3 \text{ mN}/\text{m}$ w 298K.

8. Aparatura, metody analityczne oraz badawcze

8.1. Przewodnictwo właściwe

Pomiary przewodnictwa elektrycznego prowadzono metodą miareczkowania konduktometrycznego stosując konduktometr cyfrowy wyposażony w automatyczny dozownik strzykawkowy Cerko Lab System CLS/M/07/06, Polska. Pomiary wykonywano w zamkniętym, termostatowanym naczynku pomiarowym, w którym temperatura utrzymywana była na zadanym poziomie z dokładnością $\pm 0,1$ K, przy użyciu ultratermostatu z chłodzeniem PolyScience 9106, USA.

W badaniach wykorzystywano trzy czujniki, które dobierano w zależności od zakresu przewodnictwa mierzonego dla danej cieczy jonowej. Stałe mikro-czujników konduktometrycznych wyznaczono stosując szereg roztworów chlorku potasu o znanym stężeniu (0,1 – 500,0 mM). Na podstawie wartości przewodnictwa elektrycznego oraz stałych czujników obliczano przewodnictwo właściwe próbek. Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykorzystano do wyznaczenia krytycznych stężeń micelizacji, stopni jonizacji miceli, temperatur Kraffta oraz predykcji parametrów termodynamicznych agregacji.

- **Krytyczne stężenie micelizacji oraz stopień jonizacji miceli**

Wartości KSM wyznaczano z krzywych zależności przewodnictwa właściwego od stężenia (c) badanej soli stosując metodę Phillipsa [149]. Phillips zdefiniował KSM jako stężenie odpowiadające maksymalnym zmianom gradientu danej właściwości w funkcji stężenia związku, patrz równanie (8.1):

$$\left(\frac{d^3\phi}{dC_T^3} \right)_{C_T=KSM} = 0 \quad (8.1)$$

gdzie: ϕ - parametr oznaczający właściwość zastosowaną do wyznaczenia KSM, C_T – całkowite stężenie związku powierzchniowo-czynnego. Minimum na krzywej przedstawiającej trzecią pochodną wyznacza KSM. Stopień jonizacji (β) obliczano jako stosunek nachylenia prostoliniowych fragmentów na krzywej zależności przewodnictwa właściwego od stężenia ICJ powyżej i poniżej KSM [150].

- **Temperatura Kraffta**

Temperatury Kraffta wyznaczano według metody opisanej m.in. przez Zana [151]. Wodne roztwory badanych związków o stężeniu dziesięciokrotnie przewyższającym KSM umieszczano w temperaturze 253 K na okres 24 h. Po tym czasie badane roztwory umieszczano w naczynku pomiarowym, stopniowo podwyższano temperaturę próbki, jednocześnie prowadząc pomiar przewodnictwa elektrycznego. Dla zadanej temperatury wartości przewodnictwa rejestrowane były z częstotliwością co 1 minutę, aż do momentu ustalenia się wartości. Temperaturę Kraffta odczytywano jako załamanie na krzywej zależności przewodnictwa właściwego od temperatury roztworu, któremu towarzyszyło przejście od roztworu zawierającego hydratowane kryształy do roztworu micelarnego, obserwowane wizualnie jako klarowanie roztworu.

- **Parametry termodynamiczne micelizacji**

Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia cieczy jonowych w różnych temperaturach wykorzystano do predykcji parametrów termodynamicznych micelizacji. Standardową entalpię swobodną micelizacji ΔG_m^0 [152] wyznaczano z równania (8.2):

$$\Delta G_m^0 = (2 - \beta)RT \ln KSM \quad (8.2)$$

gdzie: β - stopień jonizacji miceli. Udział entalpowy w agregacji, ΔH_m^0 , wyznaczano w oparciu o ΔG_m^0 stosując zależność Gibbs'a-Helmholtz'a [32, 153-155]:

$$\Delta H_m^0 = -T^2 \frac{\partial(\Delta G_m^0 / T)}{\partial T} \quad (8.3)$$

Po podstawieniu:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2(2 - \beta) \left(\frac{\partial \ln KSM}{\partial T} \right) \quad (8.4)$$

Entropię micelizacji, ΔS_m^0 , wyliczano z zależności (8.5):

$$\Delta S_m^0 = \frac{1}{T} (\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0) \quad (8.5)$$

8.2. Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe roztworów cieczy jonowych mierzono stosując stację TVT 1 do automatycznego pomiaru napięcia powierzchniowego metodą pomiaru wielkości kropli (Lauda, Niemcy). Badania wykonano w Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien, Universität Bremen, Niemcy. Wartości napięć powierzchniowych wyznaczano z dokładnością $\pm 0,01$ mN/m. Temperatura roztworów utrzymywana była na poziomie $298 \pm 0,1$ K za pomocą termostatu A103 Lauda, Niemcy. Wielkość kropli dla każdej próbki mierzono co najmniej czterokrotnie. W badaniach wykorzystywano strzykawkę o objętości 5,0 ml i średnicy wewnętrznej igły 1,05 mm. Do analizy danych oraz obliczania błędów stosowano oprogramowanie firmy Lauda.

W tej metodzie wykorzystuje się zasadę, że objętość tworzonej kropli w stanie równowagi, tuż przed oderwaniem się kropli od igły zależy od napięcia powierzchniowego cieczy, zgodnie z równaniem (8.6):

$$\sigma = \frac{V \cdot \Delta\rho_f \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r_c \cdot f} \quad (8.6)$$

gdzie: V – objętość kropli, $\Delta\rho_f$ – różnica w gęstościach faz, g – przyspieszenie ziemskie, r_c – promień kapilary oraz f – współczynnik korekcyjny [156].

- **Krytyczne stężenie micelizacji**

Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia umożliwiła wyznaczenie wartości krytycznego stężenia micelizacji według opisanej powyżej metody Philipsa .

8.3. Rozkład wielkości micel

Pomiary rozkładu wielkości micel wybranych soli wykonano metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS) stosując aparat Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Wielka Brytania) w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, w ramach Sieci Naukowej SURUZ. Urządzenie zawiera laser He-Ne o mocy 4mW (633 nm) oraz fotodiodę lawinową do detekcji promieniowania. Przed analizą próbki ICJ o stężeniu 3-krotnie wyższym niż KSM poddawane były kilkukrotnej filtracji przez filtry PTFE o średnicy 0,2 μm . Dla każdego związku analizy wykonywano dla dwóch próbek po 4 skany.

8.4. Liczba agregacji

Metoda statycznego wygaszania fluorescencji wykorzystana została do wyznaczenia liczby agregacji cieczy jonowych w wodzie. W badaniach wykorzystano aparat LS55 Luminescence Spectrometer (Perkin Elmer Instruments, USA). Oznaczenia wykonano w Katedrze Technologii Leków i Biochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Jako fluorofor (sondę fluorescencyjną) zastosowano piren o stężeniu $1 \cdot 10^{-6}$ M, natomiast rolę wygaszacza pełnił chlorek n-decylopirydyniowy dla [DMIM][Cl], [TDMIM][Cl] oraz chlorek n-cetylopirydyniowy dla [HDMIM][Cl] i [ODMIM][Cl]. Badano wygaszanie fluorescencji sondy przy wzrastającym stężeniu wygaszacza i stałym stężeniu ICJ. Roztwór pirenu w etanolu wprowadzano do kolbki miarowej, rozpuszczalnik odpędzano za pomocą azotu, a następnie do kolbki dodawano roztwór ICJ. W badaniach wykorzystywano roztwory ICJ o stężeniach dziesięciokrotnie przekraczających KSM, z wyjątkiem [ODMIM][Cl], w przypadku którego ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w wodzie zastosowano stężenie czterokrotnie przewyższające KSM. Tak otrzymany roztwór wytrząsano przez 12 godzin, a następnie wykorzystywano do otrzymania serii roztworów zawierających wygaszacz o wzrastającym stężeniu ($1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-4}$ M). Widma emisyjne rejestrowano w zakresie 350-550 nm, przy długości fali wzbudzenia 335 nm oraz emisji 372 nm. Metoda ta opracowana przez Turro i Yektę [157] zakłada, że zależność pomiędzy zmierzonym spadkiem intensywności fluorescencji I/I_0 przy danym stężeniu wygaszacza, a stężeniem wygaszacza oraz stężeniem surfaktantu w miceli opisuje równanie (8.7):

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{Q}{M}\right) \quad (8.7)$$

gdzie: I – maksymalna intensywność fluorescencji przy danym stężeniu wygaszacza, I_0 – maksymalna intensywność fluorescencji w nieobecności wygaszacza, Q – stężenie wygaszacza, M – stężenie micel w roztworze.

Stężenie miceli wyrażane jest jako:

$$M = \frac{S - c_{mon}}{N_{agg}} \quad (8.8)$$

gdzie: S – całkowite stężenie związku amfifilowego, C_{mon} – stężenie pojedynczych cząsteczek związku amfifilowego (przyjmuje się jako równe KSM), a N_{agg} – średnia liczba agregacji.

Po podstawieniu równania (8.8) do (8.7) otrzymuje się wyrażenie:

$$\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = \frac{Q \cdot N_{agg}}{S - KSM} \quad (8.9)$$

umożliwiające wyliczenie liczby agregacji.

8.5. Efekt energetyczny micelizacji

Doświadczenia kalorymetryczne wykonywano stosując izotermalny kalorymetr titracyjny - Nano-Isothermal Titration Calorimeter III (N-ITC III, CSC, USA) w Centrum Doskonałości ChemBioFarm na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Izotermalna kalorymetria titracyjna jest metodą termoanalityczną, w której mierzy się efekty energetyczne towarzyszące procesom zachodzącym w stałej temperaturze podczas dodawania roztworu titranta do roztworu zawierającego substrat. W urządzeniu tym wewnątrz płaszczki adiabaticznego znajdują się celka pomiarowa, celka referencyjna oraz czujnik temperatury rejestrujący różnicę temperatur pomiędzy obiema celkami. W trakcie pomiaru do rozpuszczalnika znajdującego się w celce pomiarowej dodawany był za pomocą mikrostrzykawki roztwór badanego związku. Podczas titracji ciepło zostaje uwalniane lub pochłaniane, w zależności od rodzaju oddziaływania. Przykładowo, w procesie egzotermicznym temperatura celki pomiarowej wzrasta powyżej temperatury celki referencyjnej. Różnica temperatur zostaje zrównoważona przez element grzejny. Ciepło odprowadzane od celki pomiarowej odpowiada entalpii przemiany, ΔH .

Wszystkie stosowane roztwory przed analizą poddawane były odgazowaniu przez 15 min przy użyciu odgazowywacza Nuova stirrer, Thermolyne, S18520, Barnstead International, USA. Celkę referencyjną wypełniano wodą, celkę pomiarową (952 μ l) wodą lub roztworem elektrolitu (w zależności od pomiaru), natomiast strzykawkę (250 μ l) roztworem cieczy jonowej o stężeniu około dziesięciokrotnie wyższym od spodziewanego KSM. Dobór stężenia ICJ pozwalał na obserwowanie procesu demicelizacji w zadanej temperaturze. Do cieczy pozostającej w celce pomiarowej, mieszanej z prędkością 250 rpm, dodawano porcje titranta o objętości 5 μ l stosując odpowiednio dobrany interwał pomiędzy nastrzykami

(300-480s). Każdy pomiar wykonywano co najmniej trzykrotnie. Do analizy danych wykorzystywano program Titration Bindworks (CSC).

8.5. Solubilizacja

Solubilizację węglowodorów prowadzono w fiolkach typu „headspace” wyposażonych w nakrętki z septami teflonowo-silikonowymi o pojemności 7 ml. Do fiolek wprowadzano roztwory cieczy jonowych ($4,5 \text{ cm}^3$), a następnie dodawano węglowodory ($0,5 \text{ cm}^3$). Tak przygotowane próbki wytrząsano przez 24h przy użyciu wytrząsarki orbitalnej OS 10 basic, IKA, Niemcy z częstotliwością 350 obr/min. W celu rozdzielenia faz, fioleki wirowano, w pozycji odwróconej nakrętką ku dołowi, przez 3h, stosując wirówkę MPW-251 Med. Instruments, Polska, z częstotliwością 4000 obr/min. Odwirowane próbki, ze względu warstwę emulsyjną (w przypadku związków o 14 i 16 atomach węgla w podstawniku alkilowym) pozostawiano w temperaturze pokojowej przez 7 dni. Każdy test powtarzano trzykrotnie. Z unieruchomionych w statywie próbek, poprzez septę, pobierano strzykawką $0,7 \text{ cm}^3$ klarownego roztworu i poddawano oznaczeniu chromatograficznemu według procedury stosowanej w badaniach solubilizacyjnych przez dr inż. S. Pastewskiego (Politechnika Gdańska) [158-159] Próbki po solubilizacji rozcieńczano 2-propanolem, a stężenia solubilizatów oznaczano techniką chromatografii gazowej za pomocą chromatografu GC Varian 3600 wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz automatyczny podajnik próbek. Parametry pracy układu chromatograficznego przedstawiono w Tab. 11.

Tab. 11. Parametry pracy układu chromatograficznego

Warunki analizy chromatograficznej:	
kolumna kapilarna	Rtx-1MS, Restek, 15m x 0,53mm; 1,5 μ m
temperatura kolumny	343-423K (10K/min).
temperatura dozownika	393K
temperatura detektora	473K
objętość nastrzyku	2 μ l
gaz nośny	Azot

8.6. Aktywność biologiczna

Aktywność cieczy jonowych wobec bakterii i grzybów określano poprzez oznaczenie minimalnego stężenia hamującego wzrost drobnoustrojów (MIC) metodą dwukrotnych seryjnych rozcieńczeń na podłożu płynnym według zaleceń CLSI (The

Clinical and Laboratory Standards Institute) dotyczących badania wrażliwości mikroorganizmów na antybiotyki. Badania wykonywano we współpracy z mgr inż. Izabelą Łącką z Katedry Technologii Leków i Biochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

8.5.1. Szczepy bakteryjne i grzybowe

W eksperymentach wykorzystano następujący zestaw drobnoustrojów: *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida glabrata* DSM 11226, *Candida tropicalis* KKP 334, *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763, *Saccharomyces cerevisiae* JG, *Saccharomyces cerevisiae* JG CDR1, *Rhodotorula mucilaginosa*, *Geotrichum candidum*, *Escherichia coli* ATCC 10231, *Staphylococcus aureus* ATCC 9763, *Enterococcus faecium* ATCC 6057, *Enterococcus hirae* ATCC 10541. Do namnażania szczepów bakterii zastosowano podłoże TSA (agar tryptozowo-sojowy), a szczepów grzybów podłoże Sabouraud Agar. Inkubację prowadzono przez 24h w temperaturze 310K w przypadku bakterii i 303K w przypadku grzybów.

8.5.2. Metoda dwukrotnych seryjnych rozcieńczeń na podłożu płynnym według normy CLSI M27-A2:

Wartości MIC oznaczano przy użyciu 96-dołkowych mikroplitek. Do zagłębień mikroplitek zawierających płynną pożywkę (TSB – bulion tryptozowo-sojowy dla bakterii i bulion Sabouraud dla grzybów) wprowadzano badaną ciecz jonową w odpowiednich, malejących stężeniach, a następnie zaszczepiano inokulum o gęstości 10^4 komórek/ml. Płytki poddawano inkubacji w temperaturze 303K przez 24h. Wzrost mikroorganizmów oznaczano przy użyciu spektrofotometru Victor (Perkin Elmer Instruments, USA) wyposażonego w czytnik mikroplitek przy $\lambda = 531$ nm. Wartości MIC definiowano jako najmniejsze stężenie ICJ hamujące wzrost co najmniej 80% drobnoustrojów, w porównaniu ze ślepą próbą nie zawierającą inhibitora wzrostu. Każdy test powtarzano trzykrotnie, w pracy zaprezentowano średnie wartości MIC.

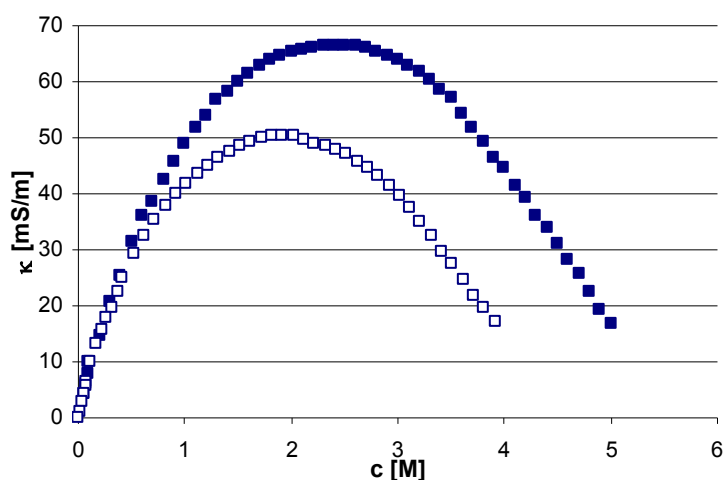
9. Wyniki i dyskusja wyników

9.1. Wpływ struktury na micelizację imidazoliowych cieczy jonowych

Metody tensometryczna oraz konduktometryczna wykorzystane zostały do zbadania gromadzenia się imidazoliowych cieczy jonowych na granicy faz powietrze-woda oraz agregacji ICJ w wodzie. W pierwszej kolejności analizie poddano grupę pochodnych 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych o różnej długości łańcucha węglowodorowego w kationie i stałym anionie chlorkowym $[C_nMIM][Cl]$. Wykorzystano związki zawierające od 4 do 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu. Następnie pomiary objęły związki zawierające różne aniony np. $[Cl]$, $[MeSO_4]$, $[OctSO_4]$, $[Tf_2N]$ i inne.

- **Wpływ struktury kationu**

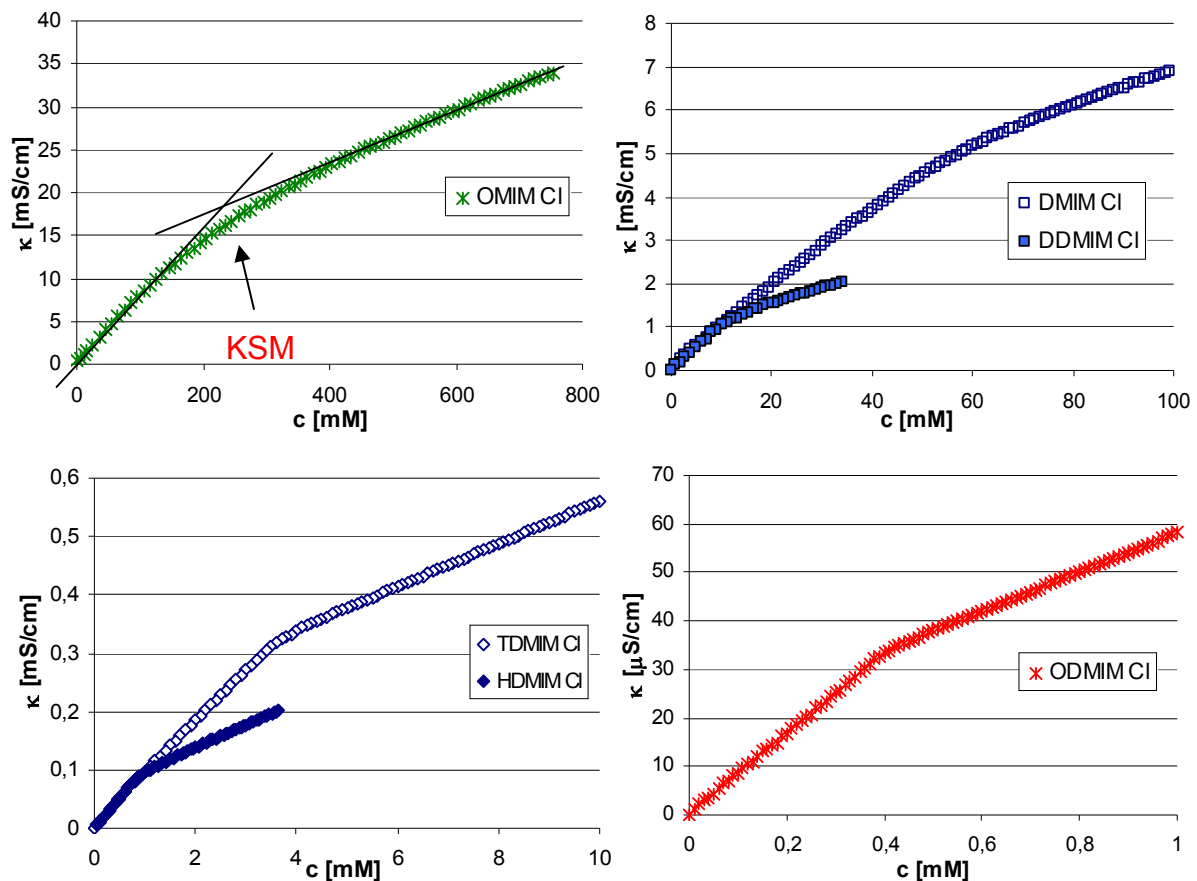
Na Rys. 16 oraz Rys. 17 przedstawiono zależność przewodnictwa właściwego pochodnych imidazoliowych od stężenia wyznaczone w temperaturze 298K. Dla $[BMIM][Cl]$ i $[HMIM][Cl]$, w stosowanych warunkach pomiarowych, nie zaobserwowano załamania na krzywej wskazującego jednoznacznie na obecność agregatów micelarnych. Wartości przewodnictwa właściwego wyznaczono w całym zakresie stężeń i otrzymano zależność charakterystyczną dla prostych elektrolitów, patrz Rys. 16. W zakresie niskich stężeń ICJ wzrost przewodnictwa właściwego związany jest ze zwiększaniem liczby jonów w jednostce objętości roztworu.



Rys. 16. Zmiany przewodnictwa właściwego w funkcji stężenia, wyznaczone dla wodnych roztworów $[BMIM][Cl]$ (■) i $[HMIM][Cl]$ (□) w 298K

W zakresie wyższych stężeń natomiast, obserwuje się spadek przewodnictwa, będący prawdopodobnie wynikiem oddziaływań między jonami, malejącego stopnia dysocjacji oraz tworzenia agregatów jonowych o zmniejszonej ruchliwości [160].

Na Rys. 17 przedstawiono zależność przewodnictwa właściwego od stężenia pochodnych posiadających od 8 do 18 atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym kationu, czyli związków, dla których zaobserwowano tworzenie agregatów micelarnych i wyznaczono krytyczne stężenie micelizacji (KSM).

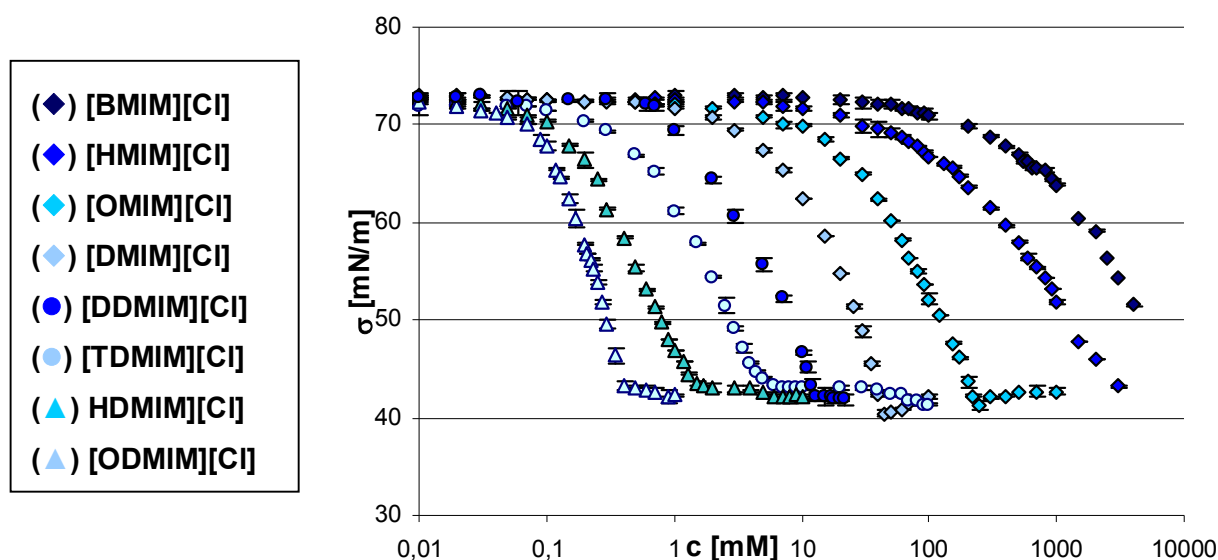


Rys. 17. Zmiany przewodnictwa właściwego w funkcji stężenia imidazoliowych cieczy jonowych w wodzie w 298 K

Zaobserwowano dwa liniowe obszary na wykresach poniżej i powyżej KSM. Niższe nachylenie prostej po przekroczeniu KSM związane jest z tworzącymi się agregatami micelarnymi o mniejszej ruchliwości niż pojedyncze jony i przeciwjonach częściowo związanych z micelą. Wartości KSM otrzymane metodą konduktometryczną umieszczono w Tab. 12.

Uzyskane wyniki dotyczące micelizacji związków z grupy $[C_nMIM][Cl]$ potwierdzono metodą tensometryczną. Na Rys. 18 przedstawiono izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów badanych związków, wyznaczone

w temperaturze 298 K. Otrzymane izotermę posłużyły do wyznaczenia maksymalnego nadmiaru powierzchniowego (Γ_{\max}), minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę ICJ (A_{\min}), sprawności obniżania napięcia powierzchniowego przez dany związek (pC_{20}), krytycznego stężenia micelizacji oraz wartości napięcia powierzchniowego przy stężeniu KSM (σ_{KSM}). Wartości otrzymanych parametrów przedstawiono w Tab. 12.

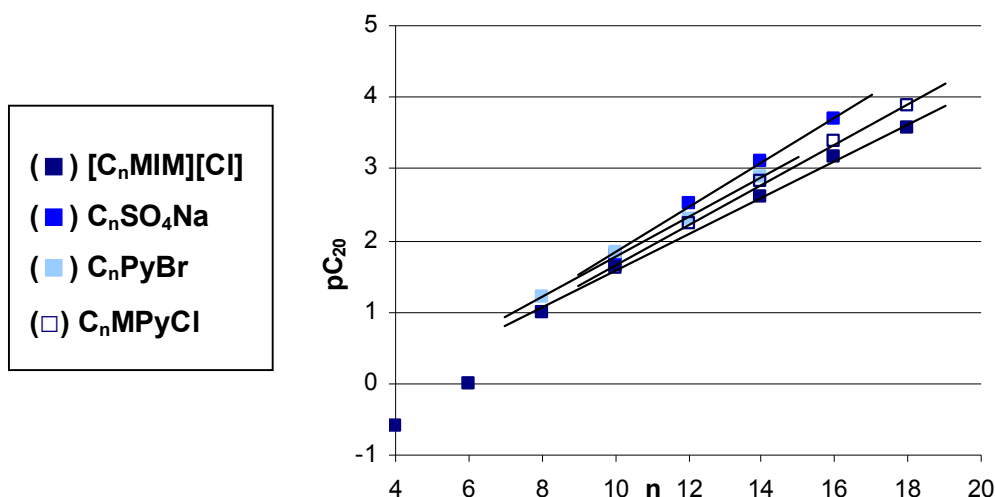


Rys. 18. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia ICJ w wodzie zmierzona w 298 K

Na podstawie badań napięcia powierzchniowego stwierdzono, że aktywność powierzchniowa na granicy faz powietrze/woda zależy od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym kationu cieczy jonowej. Zwiększenie długości podstawnika alkilowego w kationie skutkuje wzrostem maksymalnego nadmiaru powierzchniowego oraz zmniejszaniem minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę ICJ (Tab. 12). W szeregu homologicznym $[C_n\text{MIM}][\text{Cl}]$, wartość Γ_{\max} rośnie od wartości $1,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ dla [BMIM][Cl] do $6,40 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ dla [ODMIM][Cl]. W związku z tym, A_{\min} przyjmuje najniższe wartości dla związku o 18 atomach węgla w podstawniku alkilowym. Wiedząc, że powierzchnia przekroju łańcucha węglowodorowego oraz pierścienia benzenowego, zorientowanych prostopadle do granicy faz wynosi kolejno około $0,2 \text{ nm}^2$ i około $0,25 \text{ nm}^2$, natomiast powierzchnia przekroju grupy metylenowej ułożonej równolegle do powierzchni wynosi około $0,7 \text{ nm}^2$ [32], wartości A_{\min} wskazują, że cząsteczki ICJ o krótszych podstawnikach są do pewnego stopnia pochylone względem powierzchni cieczy. Rosnące wartości Γ_{\max} oraz malejąca A_{\min} związków o dłuższych łańcuchach mogą

świadczą o ściślejszym „upakowaniu” cząsteczek soli na granicy faz oraz dążeniu do prostopadłego zorientowania względem powierzchni. Zbliżoną zależność dla soli pirydynowych otrzymał m.in. Gad i współautorzy [161].

Zaobserwowano, że wszystkie analizowane związki obniżają napięcie powierzchniowe. Stężenie, przy którym rozpoczyna się obniżanie napięcia powierzchniowego maleje wraz z wydłużaniem łańcucha węglowodorowego. Dla ICJ ulegających micelizacji ($n \geq 8$), sprawność pC_{20} rośnie liniowo wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym. Zależność tą przedstawiono na Rys. 19. Wydłużenie łańcucha węglowodorowego ICJ o dwie grupy $-CH_2-$ skutkuje wzrostem pC_{20} o około 0,5-0,6, czyli bardziej skuteczną adsorpcją na granicy faz. Oznacza to, że niższe stężenie ICJ potrzebne jest do uzyskania nasycenia powierzchni oraz do obniżenia napięcia powierzchniowego o 20mN/m.



Rys. 19. Wpływ długości grupy hydrofobowej na sprawność obniżania napięcia powierzchniowego wybranych związków [32, 162]

Dla porównania, prostoliniowe alkilosiarczany sodu i bromki alkilopirydyniowe wykazują wyższą sprawność pC_{20} , natomiast chlorki 1-alkilo-3-metylopirydyniowe (C_nMPyCl) zbliżone wartości pC_{20} . Odpowiednie wartości dla C_nSO_4Na o łańcuchach alkilowych $C_{10} - C_{16}$ wynoszą kolejno 1,8; 2,5; 3,1 i 3,7, dla C_nPyBr o C_8-C_{14} zaobserwowano kolejno 1,2; 1,82; 2,3 i 2,9 [32], a dla C_nMPyCl o $C_{10}-C_{18}$ kolejno 1,62; 2,22; 2,82; 3,39; 3,87 [162].

Węglowodorowe ZPC o charakterze jonowym obniżają napięcie powierzchniowe do wartości granicznej zawierającej się w przedziale 30-40 mN/m. Przykładowo, klasyczne czwartorzędowe sole amoniowe o łańcuchach C_8-C_{12} obniżają napięcie powierzchniowe do wartości kolejno 41, 40 i 39 mN/m [163-164].

ICJ z grupy $[C_n\text{MIM}][\text{Cl}]$ wykazują σ_{KSM} nieznacznie powyżej 40 mN/m, czyli lokują się w górnej granicy skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego w porównaniu z innymi ZPC i niewiele różnią się od klasycznych czwartorzędowych soli amoniowych.

Dla soli zawierających osiem i więcej atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu zarejestrowano charakterystyczne ustabilizowanie napięcia powierzchniowego (plateau), wskazujące na osiągnięcie KSM. Analogicznie jak w metodzie konduktometrycznej, dla soli $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ i $[\text{HMIM}][\text{Cl}]$ nie potwierdzono jednoznacznie zachodzenia agregacji micelarnej w warunkach pomiarowych, chociaż eksperymenty prowadzone były także dla próbek o wysokim stężeniu.

Tab. 12. Wybrane właściwości imidazoliowych cieczy jonowych o różnej długości łańcucha alkilowego w kationie (n) i stałym anionie $[\text{Cl}]$ wyznaczone w 298 K

n	KSM [mM]		$\Gamma_{\text{max}} \cdot 10^6$ [mol/m ²]	A_{min} [nm ²]	pC ₂₀	σ_{KSM} [mN/m]
	Wyznaczone metodą:					
	tensometryczną	konduktometryczną				
4	-	-	1,71	0,94	-0,61	-
6	-	-	1,80	0,89	0,01	-
8	234±10	220±1,50	2,18	0,74	0,99	42
10	54±5,0	57,2±0,28	2,46	0,66	1,65	41
12	16,1±1,0	15,5±0,2	2,54	0,63	2,19	42
14	3,2±0,5	3,4±0,07	2,70	0,60	2,61	43
16	1,1±0,1	0,93±0,03	3,10	0,52	3,18	43
18	0,45±0,05	0,40±0,01	6,40	0,26	3,56	43

Zgodnie z oczekiwaniem, wydłużenie łańcucha w kationie powoduje obniżenie wartości KSM. Zaobserwowano spadek średnich wartości KSM od 227 do 0,43 mM dla związków zawierających kolejno 8 i 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym. Oznacza to, że zwiększenie hydrofobowości cząsteczki poprzez wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie sprzyja micelizacji, w sposób analogiczny do typowych związków powierzchniowo-czynnych, co zaobserwowano we własnych pracach [119, 165-166] i jest zgodne z wynikami opublikowanymi przez Blesic i współautorów [116].

W celu porównania wartości krytycznego stężenia micelizacji, w Tab. 13 zebrano wartości KSM wyznaczone dla $[C_n\text{MIM}][\text{Cl}]$ w ramach wykonywania powyższej pracy doktorskiej oraz opublikowane przez innych autorów (częściowo powtórzono wyniki przedstawione w Tab. 8). Dane uzupełniono o wartości literaturowe opublikowane dla imidazoliowych cieczy jonowych o anionie bromkowym

[C_nMIM][Br]. Z porównania wartości KSM wynika, że bromki imidazoliowe łatwiej ulegają micelizacji niż chlorki zawierające tę samą liczbę atomów węgla w podstawniku alkilowym [116-117, 119, 127]. Zaobserwowane zjawisko związane jest z rozmiarem przeciwjonu. Zwiększenie objętości anionu skutkuje obniżeniem KSM, co wynika ze słabszej hydratacji większego anionu. Słabiej hydratowane przeciwjony mogą łatwiej ulegać adsorpcji na powierzchni miceli, obniżając elektrostatyczne odpychanie między jonowymi „głowami”, ułatwiając w ten sposób micelizację. Ładunek na silnie hydratowanych jonach jest częściowo osłaniany przez otaczające je polarne cząsteczki wody i stąd te przeciwjony są mniej efektywne w redukowaniu odpychania elektrostatycznego między grupami polarnymi w kationach ICJ [154].

Dla szerszego opisu agregacji ICJ, w Tab. 13 porównano otrzymane wyniki KSM z danymi literaturowymi wyznaczonymi dla jonowych związków powierzchniowo-czynnych - chlorków i bromków alkilotrimetyloamoniowych (C_nTAC i C_nTAB), chlorków alkilopirydyniowych (C_nPyCl) oraz alkilosiarczanów sodowych (C_nSO₄Na).

Zauważono, że ciecze jonowe wykazują niższe wartości KSM niż porównywane kationowe ZPC - czwartorzędowe sole amoniowe o tym samym anionie. Pochodne pirydynowe, z kolei, mają bardzo zbliżone wartości do imidazoliowych cieczy jonowych. Wartość KSM jest determinowana głównie przez strukturę ZPC, a przede wszystkim przez długość łańcucha alkilowego. W związku z obecnością pierścienia imidazoliowego, który może stwarzać zawadę steryczną, a w konsekwencji utrudniać agregację, można by spodziewać się wyższych wartości KSM dla cieczy jonowych w porównaniu z odpowiednimi solami alkilotrimetyloamoniowymi o tym samym przeciwjonie.

Z drugiej jednak strony, w przypadku cieczy jonowych możliwe jest upakowanie płaskich pierścieni heterocyklicznych, poprzez oddziaływania typu π-π, które nie występują w przypadku tetraedrycznych grup alkilotrimetyloamoniowych. Wpływ mogą mieć także oddziaływania między przeciwjonem a pierścieniem aromatycznym występujące w pochodnych imidazoliowych. Silniejsze oddziaływanie anionu z kationem powoduje osłabienie elektrostatycznego odpychania między zjonizowanymi fragmentami związku powierzchniowo czynnego, zmniejszając grubość warstwy elektrycznej, co obserwuje się jako ułatwienie micelizacji.

Tab. 13. Porównanie wartości KSM (mM) imidazoliowych cieczy jonowych oraz jonowych związków powierzchniowo-czynnych wyznaczonych metodami tensometryczną i konduktometryczną w 298K

Liczba atomów węgla w podstawniku (n)	Krytyczne stężenie micelizacji [mM]								
	[C _n MIM][Cl]		[C _n MIM][Br]		C _n TAC	C _n TAB	C _n PyCl	C _n PyBr	C _n SO ₄ Na
	wyznaczone metodą:		wyznaczone metodą:						
	tensometryczną	konduktometryczną	tensometryczną	konduktometryczną	a				
4	nz	nz	800 ^[118]	700 ^[118] nd ^{[139]**}					
6	nz 900 ^[116]	nz	470 ^[127] 600 ^[118]	400 ^[118]					
8	234* 100 ^[138] 220 ^[116]	220* 90 ^[138]	121 ^[127] 150 ^[118]	150 ^[118]		225 ^[167]			130 ^[137] 139 ^{[168]**} 140 ^{[30]**}
10	54* 39,9 ^[55] 55 ^[116]	57,2* 40,5 ^[55] 60,0 ^[142]	20,0 ^[127] 29,3 ^[143] 40,0 ^[118]	32,9 ^[143] 40,0 ^[139] 41,0 ^[117]	94,7 ^[169] 96 ^[170]	60,2 ^[171] 62,0 ^[167] 62,7 ^[171]	63,3 ^[172]	44,0 ^[173]	33 ^[137] 33 ^{[30]**} 33 ^{[168]**}
12	16,1* 13,2 ^[55] 15 ^[116]	15,5* 13,5 ^[55] 20 ^[142]	4,3 ^[127] 10,5 ^[70] 10,9 ^[143]	8,5 ^[143] 9,5 ^[140] 9,8 ^[117]	22,2 ^[169] 22 ^[170] 21,3 ^[174]	14,3 ^[167] 14,8 ^{[175]**} 15,2 ^[176]	16,2 ^[177] 17,5 ^[178]	10,0 ^[173]	8,4 ^[137] 8,6 ^{[30]**} 8,59 ^{[168]**}
14	3,20* 2,98 ^[55] 4,00 ^[116]	3,40* 3,68 ^[55]	2,30 ^[70]	2,50 ^[117] 2,60 ^[140]	5,5 ^[170] 5,5 ^[179] 5,63 ^[169]	3,78 ^[176] 3,80 ^[179] 3,94 ^{[175]**}	3,5 ^[172] 3,88 ^[178] 4,2 ^[177]	2,7 ^[173]	2,05 ^[137] 2,12 ^{[168]**} 2,2 ^{[30]**}
16	1,1* 0,88 ^[125] 0,87 ^[55]	0,93* 0,86 ^[55]	0,60 ^[70] 0,80 ^[127]	0,61 ^[117] 0,65 ^[140]	1,3 ^{[116]*}	0,92 ^{[175]*} 0,93 ^{[175]**} 0,96 ^[176]	0,98 ^[178] 0,97 ^[177]	0,64 ^[173]	0,58 ^{[30]**} 0,58 ^{[168]**}
18	0,45*	0,40*			0,39 ^[180]	0,12 ^[181]			0,23 ^{[30]**} 0,16 ^{[168]**}

- * badania własne
- **296 K
- ***313 K
- nz – nie zaobserwowano

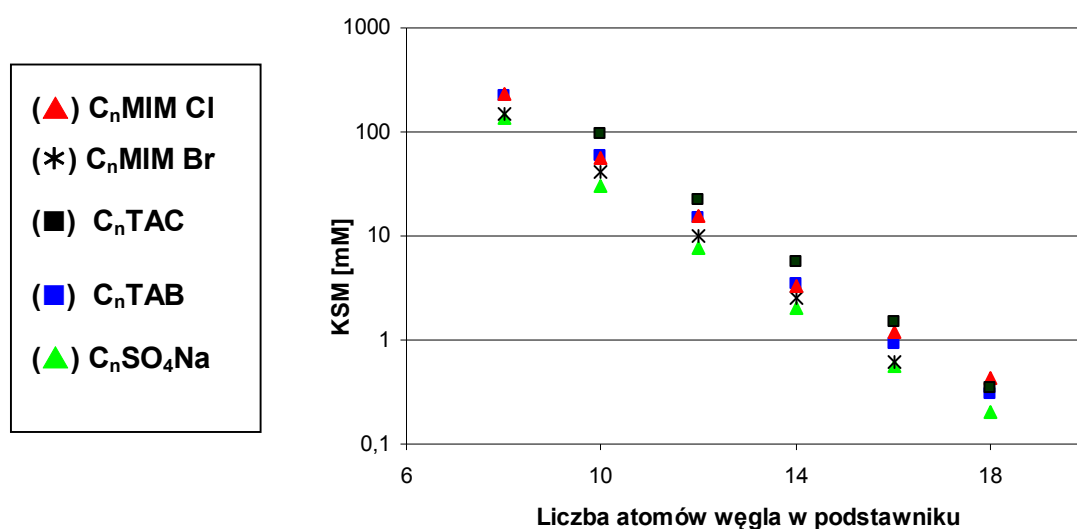
Wartości KSM cieczy jonowych z grupy $[C_nMIM][Cl]$ zlokalizowane są pomiędzy wartościami uzyskanymi dla serii kationowych homologów C_nTAC , a anionowymi C_nSO_4Na o takiej samej liczbie atomów węgla w podstawniku alkilowym oraz zbliżone do C_nPyCl . Podobną zależność zauważono także dla serii $[C_nMIM][Br]$, C_nTAB i C_nSO_4Na .

Stosując regułę Stauff-Klevens'a, wyznaczono logarytmiczną zależność między KSM a liczbą atomów węgla (n) w podstawniku alkilowym kationu $[C_nMIM][Cl]$ otrzymując równanie (9.1) oraz graficzną zależność przedstawioną na Rys. 20.

$$y = A - Bn \quad (9.1)$$

$$y = 4,51 - 0,28n$$

Dla serii homologów imidazoliowych cieczy jonowych $B = 0,28$ jest zbliżone do $\log 2$ ($\sim 0,3$) co oznacza, że wprowadzenie każdej dodatkowej grupy metylenowej do łańcucha węglowodorowego obniża KSM około dwukrotnie [155]. Obliczona wartość parametru B dla chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych odpowiada literaturowym danym, charakterystycznym dla n -alkilowych jonowych związków powierzchniowo-czynnych posiadających pojedyncze ugrupowanie polarne/jonowe [154-155, 168].



Rys. 20. Zależność KSM od liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym w 298 K

Znajomość powyższej zależności umożliwia predykcję wartości KSM dla chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych o dowolnej liczbie atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Z liniowej postaci równania (9.1) obliczyć można teoretyczne wartości KSM krótkołańcuchowych ICJ, które wynoszą 3,39M dla $[BMIM][Cl]$ oraz 2,83M dla $[HMIM][Cl]$. Wartości KSM dla tych związków odpowiadają

silnie stężonym roztworom, czyli sytuacji w której mamy do czynienia z wodą rozpuszczoną w cieczy jonowej

Dla porównania, w Tab. 14 zebrano wartości *A* i *B* z równania Stauff-Klevens'a opublikowane dotychczas dla soli imidazoliowych oraz wybranych związków powierzchniowo-czynnych. Zależności opisujące chlorki i bromki 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe są do siebie zbliżone.

Z danych przedstawionych w Tab. 14 wynika, że istotny wpływ na KSM ma wydłużenie drugiego (metylowego) podstawnika w kationie imidazoliowym, jak również wprowadzenie drugiego pierścienia heterocyklicznego. Zastąpienie grupy metylowej w pierścieniu grupą butylową sprzyja agregacji – następuje obniżenie KSM około 2-3 krotnie [127]. Parametry *A* i *B* opisujące sole imidazoliowe są zbliżone do wartości wyznaczonych dla czwartorzędowych soli amoniowych.

Tab. 14. Porównanie wartości *A* i *B* z równania Stauff-Klevens'a dla imidazoliowych cieczy jonowych oraz związków powierzchniowo-czynnych w 298K

Ciecz jonowa	A	B	
chlorki alkilometyloimidazoliowe	4,51	0,28	dane własne
chlorki alkilometyloimidazoliowe ^[116]	4,70	0,29	
bromki alkilometyloimidazoliowe ^[127]	4,29	0,29	dane literaturowe
bromki alkilometyloimidazoliowe ^[117]	4,60	0,30	- imidazoliowe ciecze
bromki alkilobutyloimidazoliowe ^[127]	4,41	0,34	jonowe
bromki alkilo-bis-butyloimidazoliowe ^[127]	3,77	0,16	
alkilosiarczany sodowe ^{* [137]}	4,28	0,28	
chlorki alkilotrimetyloamoniowe ^[169]	5,06	0,31	dane literaturowe
bromki alkilotrimetyloamoniowe ^[175]	4,75	0,30	- związki
bromki n-alkilopirydyniowe ^[173]	4,67	0,30	powierzchniowo-
chlorki n-alkilopirydyniowe ^[177]	4,85	0,30	czynne

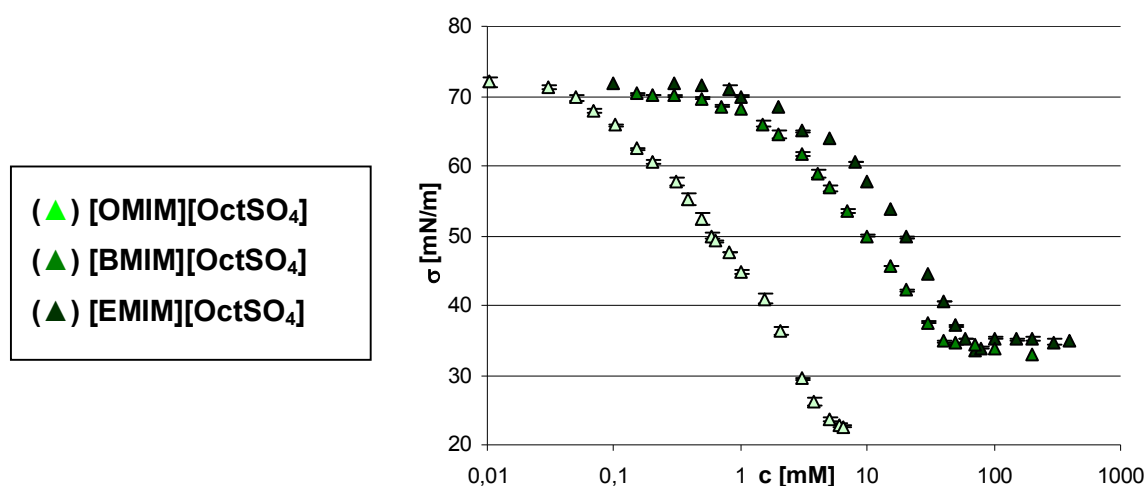
* 313K

- **Wpływ rodzaju anionu**

W badaniach uwzględniono także wpływ długości podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym na aktywność powierzchniową i agregację micelną związków posiadających inne aniony niż [Cl]. Rys. 21 przedstawia izotermy napięcia powierzchniowego wyznaczone dla trzech ICJ o anionie [OctSO₄]. Właściwości powierzchniowe analizowanych związków przedstawiono w Tab. 15.

Dla tej serii homologów oczekuje się tworzenia anionowych agregatów micelarnych, jako że anion [OctSO₄] posiada aktywność powierzchniową, a zgodnie

z wyżej omówionymi dla krótkołańcuchowych ICJ jak [EMIM] i [BMIM], nie zaobserwowano KSM. Stąd, kationy [EMIM] i [BMIM] mogą pełnić rolę przeciwjonów. W przypadku homologów typu $[C_nMIM][OctSO_4]$, maksymalny nadmiar powierzchniowy waha się ze zmianą długości łańcucha alkilowego. Zaobserwowano, że dla $[BMIM][OctSO_4]$ Γ_{max} ma wartość najniższą ($2,05 \cdot 10^{-6}$ mol/m²), a w przypadku $[OMIM][OctSO_4]$ najwyższą ($2,41 \cdot 10^{-6}$ mol/m²). Minimalna powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę ICJ najwyższą wartość przyjmuje dla związku o czterech atomach węgla w podstawniku alkilowym (0,78 nm²), a najniższą (0,67 nm²) dla $[OMIM][OctSO_4]$. Podobnie jak dla związków o anionie chlorkowym, zakładając równomierne pokrycie powierzchni cieczy cząsteczkami ICJ, analizowane związki są pochylone względem powierzchni, a ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego w kationie następuje ściślejsze, dążące do prostopadłego zorientowanie cząsteczek imidazoliowych soli na granicy faz.



Rys. 21. Izotermę napięcia powierzchniowego wodnych roztworów ICJ o anionie $[OctSO_4]$ wyznaczone w 298K

Wartości pC_{20} wyznaczone dla $[C_nMIM][OctSO_4]$ są wyższe niż dane literaturowe opisujące właściwości C_nSO_4Na . Wskazuje to także na fakt, że kationy imidazoliowe obok aktywnych powierzchniowo anionów biorą udział w obniżaniu napięcia powierzchniowego. Kation imidazoliowy jako jon o dużych rozmiarach może być słabiej hydratowany niż Na^+ , a w konsekwencji silniej obniżać elektrostatyczne odpychanie między jonowymi „głowami” i sprzyjać micelizacji.

Analogicznie jak dla serii homologów posiadających anion chlorkowy, zaobserwowano zależność pC_{20} od liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym (Tab. 15). Ponadto, badania wykazały, że $[EMIM][OctSO_4]$ i $[BMIM][OctSO_4]$

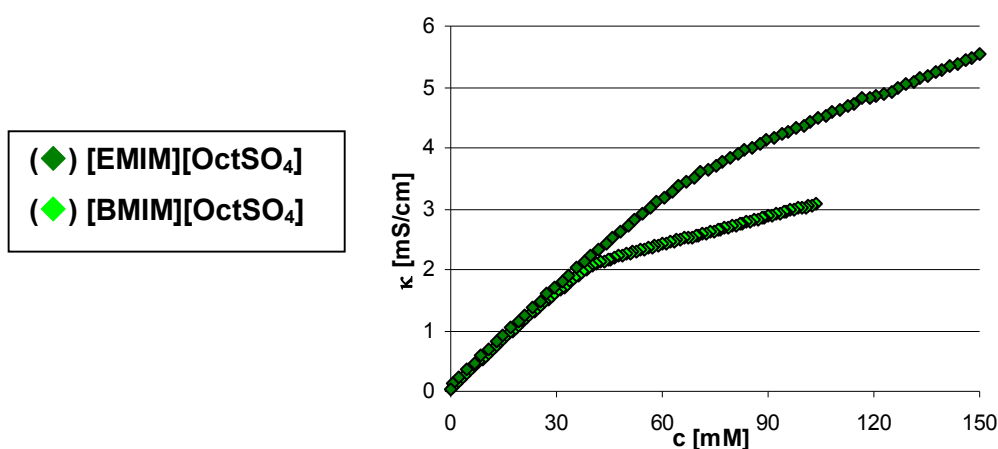
wykazują wyższą efektywność obniżania napięcia powierzchniowego w porównaniu z pochodnymi chlorkowymi, osiągając poziom 34-35 mN/m, natomiast [OMIM][OctSO₄] sięgającą aż 22,5 mN/m. Jest to prawdopodobnie wynikiem obecności dwóch aktywnych powierzchniowo jonów. Identyczna długość łańcucha alkilowego w kationie i anionie sprzyja współadsorpcji tych jonów bardziej niż w przypadku jonów o różnych długościach łańcuchów alkilowych. Wniosek ten potwierdza wartość powierzchni zajmowanej przez [OMIM][OctSO₄], która jest mniejsza niż A_{\min} analogów o krótszych łańcuchach oraz [OMIM][Cl].

Dla ICJ posiadających anion [OctSO₄], tworzenie agregatów zaobserwowano dla związków o dwóch i czterech atomach węgla w podstawniku alkilowym kationu imidazoliowego. Zaobserwowano, że wartość KSM otrzymana dla [EMIM][OctSO₄] jest o rząd wielkości niższa niż KSM oktylosiarczanu sodowego - 134 mM [182].

Niższe wartości KSM oraz pC_{20} obu związków w porównaniu z oktylosiarczanem sodowym wskazują na fakt, że oba jony biorą udział w tworzeniu powierzchniowej monowarstwy oraz agregatu micelarnego, przy czym kationy imidazoliowe wspomagają agregację anionu. Elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy dodatnio i ujemnie naładowanymi jonami, wspomagane oddziaływaniami pomiędzy łańcuchami alkilowymi, ułatwiają upakowanie monomerów w monowarstwie i obniżanie napięcia powierzchniowego oraz w konsekwencji agregację.

Dla [OMIM][OctSO₄] nie zaobserwowano charakterystycznego przecięcia na wykresie przedstawiającym izotermę napięcia powierzchniowego w warunkach pomiarowych, na podstawie którego wyznacza się KSM. Oznaczenia napięcia powierzchniowego prowadzono aż do momentu osiągnięcia granicy rozpuszczalności i separacji faz. Mogło być to spowodowane K_T wyższą niż 298K dla tej ICJ, jednakże oznaczenie K_T metodą pomiaru przewodnictwa elektrycznego nie potwierdziło tej hipotezy. Struktura tego związku przypomina sól powstałą z połączenia dwóch związków powierzchniowo-czynnych - kationowego i anionowego [34]. Zmieszanie związków powierzchniowo-czynnych o przeciwnym ładunku może powodować tworzenie osadów [183]. Brak punktu przecięcia na izotermie napięcia powierzchniowego [OMIM][OctSO₄] pozwala przypuszczać, że oddziaływania van der Wałasa pomiędzy podstawnikami kationu i anionu ICJ oraz oddziaływania kulombowskie pomiędzy 'głowami' prowadzą do utworzenia obojętnych dimerów. Potwierdzają to doniesienia m.in. Gerike, według którego

kombinacja kationowych i anionowych związków powierzchniowo-czynnych prowadzi do utworzenia niepolarnych par. Hydrofobowe pary wykazują inne właściwości fizykochemiczne niż monomery, np. amfifilowy charakter jonów jest maskowany, rozpuszczalność w wodzie niższa, a nawet aktywność biologiczna może się zmienić [184]. Separacja faz [OMIM][OctSO₄] może być mylnie zinterpretowana jako KSM, gdy w rzeczywistości granica rozpuszczalności została osiągnięta [185]. Nie podjęto się wyznaczenia matematycznej zależności KSM od n ze względu na zbyt małą liczbę uzyskanych wartości KSM. Wartości KSM dla [EMIM][OctSO₄] i [BMIM][OctSO₄] zostały potwierdzone metodą miareczkowania konduktometrycznego. Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 22.

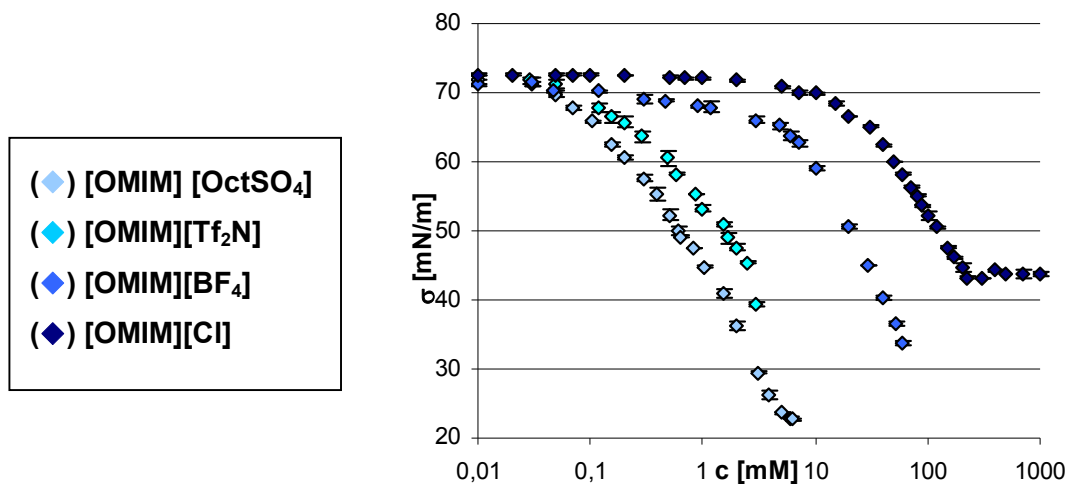


Rys. 22. Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia cieczy jonowych o anionie [OctSO₄] w 298K

Na Rys. 23 oraz Rys. 24 przedstawiono izotermie napięcia powierzchniowego wyznaczone dla pochodnych zawierających kation 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy i 1-decylo-3-metyloimidazoliowy oraz następujące aniony: [OctSO₄], [BF₄], [PF₆], [Tf₂N]. Na Rys. 25, z kolei, zestawiono izotermie napięcia powierzchniowego dla serii homologów ICJ o anionie [BF₄] i 4, 8 i 10 atomach węgla w kationie imidazoliowym. Na podstawie wartości A_{\min} wnioskować można, że cząsteczki imidazoliowych soli nie są zorientowane prostopadle, ale pochylone względem powierzchni. Najniższe wartości A_{\min} zaobserwowano dla związków o anionach [BF₄].

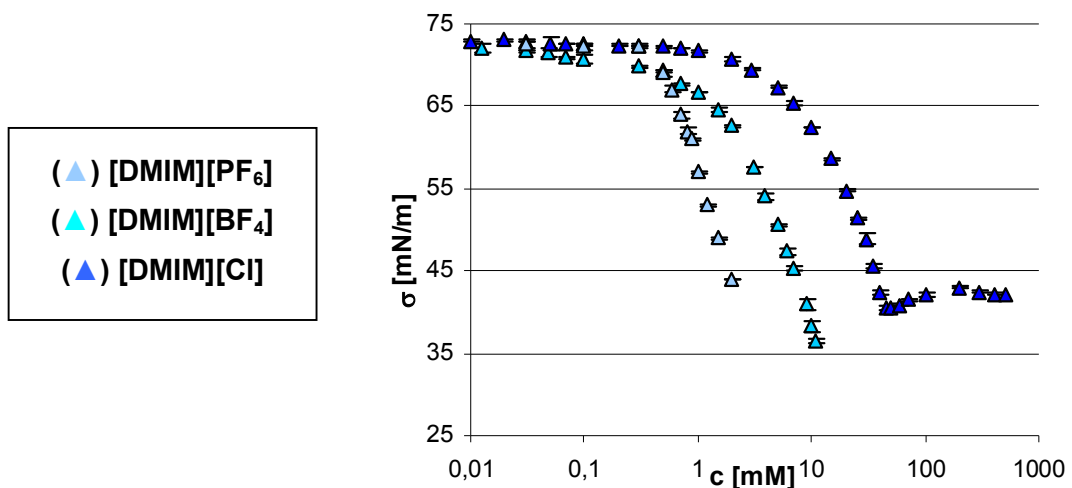
W przypadku wszystkich analizowanych związków zaobserwowano obniżanie napięcia powierzchniowego do wartości niższych niż zanotowano dla odpowiednich chlorków alkiloimidazoliowych i dodatkowo wyższą sprawność pC_{20} , patrz Tab. 15. Jak wykazano powyżej tworzenie agregatów micelarnych zaobserwowano dla chlorków imidazoliowych o $n \geq 8$ atomach węgla w łańcuchu węglowodorowym.

Jednakże, w wyniku wymiany anionu [Cl] na większy, bardziej hydrofobowy jon jak np. [OMIM][BF₄], [DMIM][BF₄] czy [OMIM][Tf₂N] tworzenie kationowych micel zostaje zahamowane.



Rys. 23. Logarytmiczna zależność napięcia powierzchniowego od stężenia wodnych roztworów pochodnych 1-metylo-3-oktyloimidazoliowych wyznaczone w 298 K

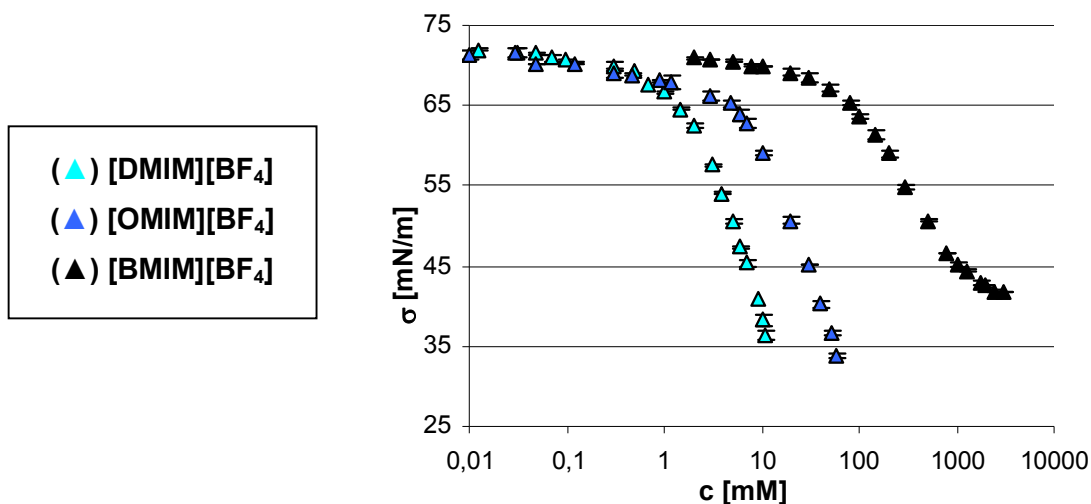
Wiele czynników może uniemożliwiać agregację micelną związków chemicznych. Po pierwsze, w przypadku silnie hydrofobowych anionów jak [Tf₂N], granica rozpuszczalności może zostać osiągnięta zanim nastąpi micelizacja. Po drugie, duże rozmiary anionów mogą powodować destabilizację agregatów (np. [BF₄]).



Rys. 24. Logarytmiczne zależności napięcia powierzchniowego od stężenia wodnych roztworów pochodnych 1-decylo-3-metyloimidazoliowych wyznaczone w 298 K: [DMIM][PF₆] (▲), [DMIM][BF₄] (▲), [DMIM][Cl] (▲)

Toh i współautorzy (2006) także nie potwierdzili występowania KSM dla [OMIM][Tf₂N] [70]. Podobnie Blesic i współautorzy (2007) [116] nie zaobserwowali micelizacji soli o kationie [DMIM] i przestrzennych anionach [Tf₂N] i [PF₆]. W obu

przypadkach autorzy zasugerowali tą samą przyczynę braku KSM, a mianowicie niską rozpuszczalność badanych ICJ, która wywołuje separację faz przed wystąpieniem micelizacji.



Rys. 25. Izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów ICJ o anionie [BF₄] wyznaczone w 298K

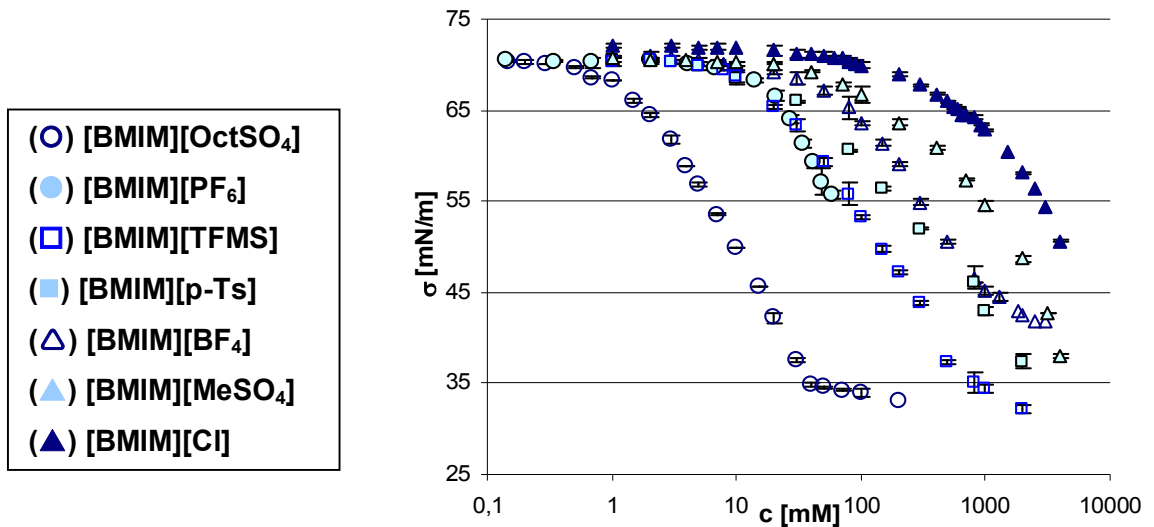
Najczęściej wykorzystywane w badaniach i opisywane w literaturze ICJ zawierają w strukturze krótkołańcuchowe kationy oraz duże, skomplikowane aniony. Stąd też, badaniu poddano także związki o kationie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym [BMIM] oraz zmiennych anionach: [OctSO₄], [BF₄], heksafluorofosforanowym [PF₆], trifluorometylosulfoniaowym [TFMS], p-tosylowym [p-Ts] oraz metylosiarczanowym [MeSO₄]. Wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego wodnych roztworów wyżej wymienionych związków w 298K przedstawiono na Rys. 26.

Analizując wyniki minimalnej powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę CJ, najwyższe wartości A_{\min} wyznaczono dla soli o anionie [p-Ts] – 1,19 nm², natomiast najmniejszą powierzchnię zajmuje cząsteczką o anionie [PF₆] – 0,88 nm². W rozważaniach nie wzięto pod uwagę [BMIM][OctSO₄], zawierający czynny powierzchniowo anion.

Stwierdzono, że wszystkie wykorzystywane w badaniach związki wykazują zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego, jednak jednoznacznie agregację micelną zaobserwowano tylko dla [BMIM][OctSO₄]. We wszystkich przypadkach doświadczenia prowadzone były do osiągnięcia stężeń bliskich granicy rozpuszczalności lub prawie czystych substancji.

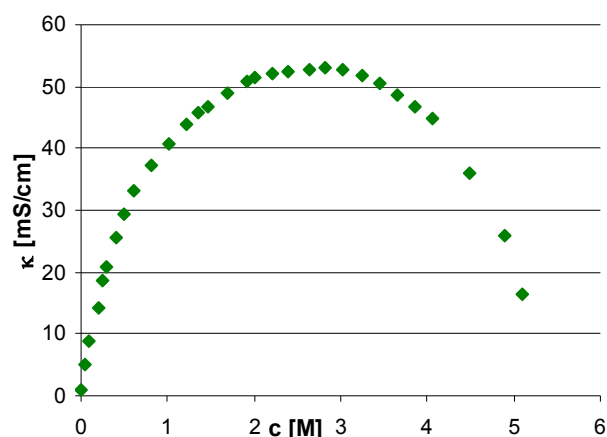
Oznaczenia przeprowadzone metodą konduktometryczną także nie potwierdziły micelizacji wyżej wymienionych związków. Na Rys. 27 przedstawiono

przykładową zależność przewodnictwa właściwego od stężenia otrzymaną dla [BMIM][BF₄]. Otrzymano zależność charakterystyczną dla prostych soli, analogicznie jak w przypadku związków przedstawionych na Rys. 16.



Rys. 26. Izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów imidazoliowych cieczy jonowych o kationie [BMIM] wyznaczone w 298 K

Należy jednak nadmienić, że opublikowano doniesienia dotyczące agregacji i KSM [BMIM][BF₄] w wodzie. Bowers i współautorzy przedstawili wyniki KSM dla [BMIM][BF₄] 800, 820 i ≤ 800 mM uzyskane kolejno metodami pomiaru napięcia powierzchniowego, przewodnictwa właściwego oraz metodą niskokątowego rozpraszania neutronów wyznaczone w 298 K, natomiast Dorbritz i współautorzy 1810 mM dla $T = 303$ K otrzymane metodą pomiaru przewodnictwa właściwego [141]. Eksperymenty przeprowadzone w ramach powyższej pracy doktorskiej nie potwierdziły tych obserwacji.

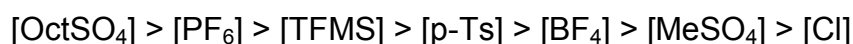


Rys. 27. Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia [BMIM][BF₄] w wodzie wyznaczona w 298K

Tab. 15. Wybrane właściwości imidazoliowych cieczy jonowych o różnej długości łańcucha alkilowego w kationie (n) i różnych anionach wyznaczone w 298 K

ICJ	Krytyczne stężenie micelizacji			A[nm ²]	pC ₂₀	σ _{KSM} [mN/m]
	[mM]		wartości literaturowe			
	wyznaczone metodą tensometr	konduktom				
[EMIM][OctSO ₄]	69.0±0.75	70.0±5.0	-	0,74	1,81	34
[BMIM][OctSO ₄]	36,5±0.64	35.0±3.0	31 ^[9]	0,79	2,13	35
[OMIM][OctSO ₄]	-	-	-	0,67	3,34	-
[BMIM][BF ₄]	-	-	800 ^[138] , 820 ^[138]	1,02	0,37	-
[OMIM][BF ₄]	-	-	-	0,61	1,30	-
[DMIM][BF ₄]	-	-	-	0,56	2.38	-
[BMIM][MeSO ₄]	-	-	-	0,97	-0.03	-
[BMIM][p-Ts]	-	-	-	1,19	0.56	-
[BMIM][TFMS]	-	-	-	0,92	0.94	-
[BMIM][PF ₆]	-	-	-	0,88	1.05	-
[OMIM][Tf ₂ N]	-	-	-	0,89	2.43	-

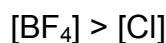
Stężenie ICJ, przy którym obserwuje się początek obniżania napięcia powierzchniowego maleje ze wzrostem hydrofobowości oraz rozmiaru anionu. Dla kationów [BMIM] zaobserwowano spadek hydrofobowości anionów w następującej kolejności:



Dla danego stężenia, sól o najwyższej hydrofobowości najsilniej obniża napięcie powierzchniowe [70]. Podobną zależność otrzymano dla związków długołańcuchowych. Dla kationu [OMIM]:



oraz [DMIM]:



ICJ, w przypadku których nie zaobserwowano KSM mają zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego w sposób zbliżony do związków organicznych, np. alkoholi. Oznacza to, że związki te preferują gromadzenie się na powierzchni niż pozostawanie w roztworze, prowadząc do obniżania napięcia powierzchniowego wraz ze wzrostem stężenia [154]. Powyższe wyniki pozwalają założyć, że krótkołańcuchowe ICJ oraz niektóre długołańcuchowe mogą pełnić rolę współsurfaktantów.

Podsumowując, imidazoliowe ciecze jonowe wykazują zdolność do gromadzenia się na granicy faz powietrze/woda i obniżania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych. W przypadku pochodnych krótkołańcuchowych o $n < 8$ nie zaobserwowano charakterystycznego załamania na krzywej zależności przewodnictwa właściwego oraz napięcia powierzchniowego od stężenia wskazującego na obecność agregatów micelarnych. Agregacji w roztworze wodnym z utworzeniem kationowych agregatów micelarnych ulegają chlorki 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe zawierające od 8 do 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym. Wartości KSM tworzą liniową zależność od liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym, analogiczną do klasycznych czwartorzędowych soli amoniowych. Wymiana anionu [Cl] na większy, bardziej hydrofobowy jon jak np. [BF₄] lub [Tf₂N] skutkuje zahamowaniem tworzenia kationowych agregatów w przypadku pochodnych [OMIM] oraz [DMIM]. Może być to spowodowane osiągnięciem granicy rozpuszczalności związku prowadzącej do separacji faz przed wystąpieniem micelizacji lub destabilizacją agregatów spowodowaną zawadą steryczną przestrzennych anionów. Imidazoliowe ciecze jonowe typu [BMIM][X] o dużych, skomplikowanych anionach nie ulegają micelizacji. Wyjątek stanowi [BMIM][OctSO₄] posiadający amfifilowy anion ulegający agregacji z utworzeniem anionowej miceli. Krótkołańcuchowe ICJ o różnych anionach obniżają napięcie powierzchniowe w sposób typowy dla niektórych związków organicznych, mogą więc odgrywać rolę współsurfaktantów poprzez wspomaganie obniżania napięcia powierzchniowego i ułatwianie tworzenia agregatów.

Wyniki zaprezentowane w rozdziale 9.1. opublikowane zostały w trzech czasopismach z listy filadelfijskiej:

- Jungnickel C., Łuczak, J., Ranke, J., Fernández, J. F., Müller, A., Thöming, J., Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 316, 278-284, (2008).
- Łuczak J., Jungnickel C., Thöming J. and Hupka J., Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 329, 125–133, (2008).
- Łuczak J., Jungnickel C., Łączka I., Stolte S. and Hupka J., Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives, *Green Chemistry*, 12, 593-601, (2010).

9.2. Predykcja krytycznego stężenia micelizacji

Krytyczne stężenie micelizacji jest istotnym parametrem charakteryzującym związek powierzchniowo-czynny z punktu widzenia wartości użytkowej i daje wskazówki, co do odpowiedniego stężenia związku powierzchniowo-czynnego w roztworze. W związku z tym, wiele badań poświęca się wyznaczaniu oraz przewidywaniu KSM związków powierzchniowo-czynnych. Opracowanie metod szybkiego oszacowania parametrów fizykochemicznych cieczy jonowych jest ważne ze względu na nieograniczone możliwości modyfikacji struktur tych soli.

Zaproponowano opracowanie ogólnej zależności pozwalającej na predykcję wartości KSM cieczy jonowych w oparciu o rozmiar cząsteczek soli. Wybrano rozmiar cząsteczek, ponieważ od tego parametru zależy gęstość ładunku związku, a konsekwencji wiele właściwości fizycznych takich jak gęstość, lepkość czy przewodnictwo właściwe. Objętość cząsteczki (V_m) może być także wskaźnikiem hydrofobowości związku i dlatego też wysunięto hipotezę o zależności rozpuszczalności ICJ w wodzie i ich tendencji do agregacji obserwowanej jako KSM od V_m . W poszukiwaniu korelacji obok soli imidazoliowych wykorzystano także m.in. klasyczne czwartorzędowe sole amoniowe.

Objętości molowe związków doświadczalnie wyznacza się poprzez badanie struktur krystalicznych metodą dyfrakcji promieniowania X. Dotychczas eksperymentalnie określono jednak tylko kilka struktur krystalicznych zawierających kationy będące przedmiotem badań [186]. V_m cieczy jonowych zostały więc oszacowane przez zespół prof. I. Krossinga z Instytutu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Uniwersytetu we Freiburgu przy użyciu programu BP86/TZVP COSMO.

W obliczeniach wykorzystano fakt, że w przypadku związków jonowych typu A^+X^- , V_m zdefiniowana jest jako suma objętości poszczególnych jonów $V_{jon}(A^+)$ i $V_{jon}(X^-)$:

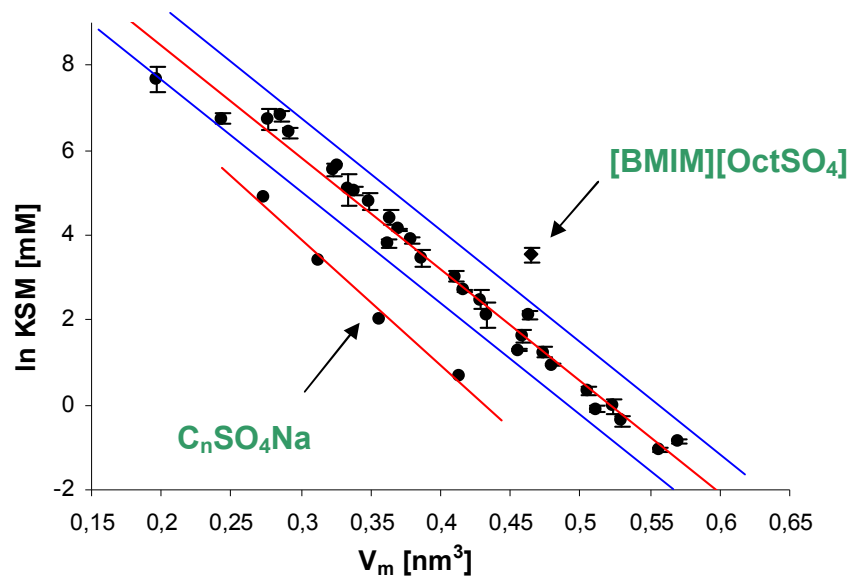
$$V_m = V_{jon}(A^+) + V_{jon}(X^-) \quad (9.2)$$

Znana objętość jednego z jonów (np. halogenu lub jonu metalu alkalicznego) [187-188] może być użyta do wyznaczenia objętości drugiego jonu w cząsteczce. W Tab. 16 przedstawiono objętości cząsteczek imidazoliowych cieczy jonowych, czwartorzędowych soli amoniowych i jednej soli pirydynowej oraz przedstawiono wartości CMC (badania własne oraz wartości literaturowe).

Zaobserwowano eksponentalną zależność KSM od V_m , którą można opisać równaniem (9.3):

$$\ln(KSM[mM]) = -26,3 \cdot V_m[nm^3] + 13,7 \quad (9.3)$$

gdzie: a i b to stałe, współczynniki prostej najlepszego dopasowania. Średni błąd kwadratowy (rmse) takiego dopasowania wynosi 0,339 jednostek logarytmicznych, a współczynnik dopasowania $R^2 = 0,98$. Elastyczność dopasowania sprawdzono dla anionowych surfaktantów – alkilosiarczanów sodowych.



Rys. 28. Zależność pomiędzy obliczonymi wartościami V_m a wyznaczonymi doświadczalnie wartościami KSM dla jonowych soli zebranych w Tab. 16

Zauważono, że C_nSO_4Na o $n = 8, 10, 12, 14$ oraz $[BMIM][OctSO_4]$ stanowiący podwójnie amfifilowy związek stanowią wyjątki spoza tej reguły. Związki z grupy C_nSO_4Na tworzą oddzielną, również prostoliniową zależność $\ln KSM$ w funkcji V_m (rmse=0,109) o stałych a i b (31,9 i 13,5). Rys. 28 przedstawia te zależności.

W celu rozszerzenia reguły (9.3), w zależności uwzględniono powierzchnię dostępną dla rozpuszczalnika (\hat{S}). Parametr \hat{S} został także teoretycznie obliczony przez zespół prof. Krossinga przy użyciu programu COSMOtherm.

$$\ln(KSM[mmol/l]) = aV_m[nm^3] + b\hat{S}[nm^2] + c \quad (9.4)$$

gdzie: a, b i c to współczynniki najlepszego dopasowania. Parametr c opisuje entalpię mieszaniny w stanie ciekłym (entalpia mieszaniny kationu i anionu 1:1 jak również entalpia mieszaniny nieskończenie rozcieńczonej) [189].

Tab. 16. Zestawienie objętości, promienia cząsteczki, powierzchni dostępnej dla rozpuszczalnika oraz KSM różnych soli obliczonych na podstawie równania (9.6) i wyznaczonych eksperymentalnie

Związek	V_m [nm ³]	r_m [nm]	\hat{S} [nm ²]	KSM [mM] wyznaczone doświadczalnie			KSM obliczone [mM]
				metoda			
				tensometryczną	konduktometryczną	inną	
1	2	3	4	5	6	7	8
C ₈ TAB	0,323	0,628	3,207			225 ^[167] 290 ^[131]	188
C ₈ TAC	0,364	0,640	3,547	70 ^[116]	94,7 ^[169]		82
C ₁₀ TAB	0,370	0,650	3,605		62,7 ^[171]	62 ^[167] 60,2 ^[171]	55
C ₁₂ TAC	0,411	0,659	3,947	18 ^[116]	22,2 ^[169] 21,3 ^[174]		22
C ₁₂ TAB	0,417	0,670	4,005			14,3 ^[167] 15 ^[190]	15
C ₁₄ TAC	0,458	0,678	4,334	5,5 ^[170] 4,5 ^[116]	5,63 ^[169] 5,5 ^[179]		5,8
C ₁₄ TAB	0,465	0,688	4,403		3,8 ^[179]	3,5 ^[190]	4,1
C ₁₆ TAC	0,505	0,694	4,741	1,3 ^[116]	1,46 ^[116]		1,5
C ₁₆ TAB	0,512	0,705	4,799			0,9 ^[190]	1,1
C ₁₆ TAC	0,556	0,711	5,147			0,35 ^[191]	0,38
[C ₂ MIM]Br	0,196	0,553	2,208	2500 ^[118]	1900 ^[118]		2316
[C ₄ MIM]Br	0,244	0,585	2,608	800 ^[118]	900 ^[118]		1025
[C ₄ MIM][BF ₄]	0,276	0,627	2,928	800 ^[138]	820 ^[138]		1153
[C ₄ MIM][CF ₃ SO ₃]	0,323	0,672	3,300	782 ^[121]			838
[C ₄ MIM][C ₈ SO ₄]	0,465	0,761	4,600	36,5	35 31 ^[9]		23
[C ₆ MIM]Cl	0,285	0,601	2,946	900 ^[116]			689
[C ₆ MIM]Br	0,291	0,612	3,004	600 ^[118] 470 ^[127]	400 ^[118]	880 ^[192] 800 ^[192]	361
[C ₈ MIM]Cl				220 100 ^[138]	234 90 ^[138]	200 ^[116]	203
[C ₈ MIM]Br	0,333	0,625	3,345	220 ^[116] 150 ^[118] 121 ^[127]	150 ^[118]	180 ^[192] 190 ^[192]	114
[C ₈ MIM]I	0,349	0,651	3,493	100 ^[138]	150 ^[138]		93
[C ₉ MIM]Br	0,362	0,646	3,603	40 ^[118]	30 ^[118] 74 ^[117]		61
[C ₁₀ MIM]Cl				59,9 55 ^[116]	53,8	45 ^[116] 55 ^[116]	56
[C ₁₀ MIM]Br	0,379	0,646	3,743	39,9 ^[55] 20 ^[127] 29,3 ^[143]	40,47 ^[55] 40 ^[139] 41 ^[117] 32,9 ^[143]	40 ^[139] 42 ^[192] 46 ^[192]	33
[C ₁₂ MIM]Cl	0,428	0,665	4,142	15 ^[116] 13,17 ^[55] 4,3 ^[127]	13,47 ^[55]	7 ^[116] 13 ^[116]	15
[C ₁₂ MIM]Br	0,433	0,676	4,200		9,8 ^[117] 8,5 ^[143] 9,5 ^[140]	10 ^[192] 12 ^[192]	9,3
[C ₁₂ MIM][BF ₄]	0,464	0,717	4,519	9,2 ^[143] 4 ^[116]	7,6 ^[143] 3,15		8,0 3,9
[C ₁₄ MIM]Cl	0,474	0,683	4,538	3,4 2,98 ^[55]		3 ^[116] 4 ^[116]	
[C ₁₄ MIM]Br	0,480	0,694	4,596		3,68 ^[55] 2,5 ^[117] 2,6 ^[140]		2,6

Tab. 16. c.d.

1	2	3	4	5	6	7	8
[C ₁₆ MIM]Cl	0,523	0,700	4,937	0,88 ^[125] 0,87 ^[55] 1,3	0,86 ^[55] 1,14		1,0
[C ₁₆ MIM]Br	0,529	0,711	4,995		0,8 ^[127] 0,61 ^[117] 0,65 ^[140]		0,71
[C ₁₈ MIM]Cl	0,570	0,716	5,333	0,4	0,45		0,27
[C ₈ Py]Cl	0,326	0,622	3,273		274		292
Na[C ₈ SO ₄]	0,273	0,507	2,965			134 ^[182]	143
Na[C ₁₀ SO ₄]	0,312	0,525	3,366			30 ^[182]	30
Na[C ₁₂ SO ₄]	0,357	0,545	3,671			7,6 ^[193]	7,0
Na[C ₁₄ SO ₄]	0,414	0,564	4,158			2,0 ^[182]	1,6

Dla kombinacji \hat{S} oraz V_m (równanie (9.4)) błąd rmse wynosi 0,479, uwzględniając alkilosiarczany sodowe.

Aby obniżyć średni błąd kwadratowy, zamiast V_m do opisu rozmiarów cząsteczki zaproponowano zastosowanie promienia (r_m^3). Promień cząsteczki stanowi sumę promieni anionu (r^-) i kationu (r^+), które obliczono korzystając z odpowiednich objętości jonów stosując równanie (9.5) (przedstawione dla kationu):

$$r^+ = \sqrt[3]{\frac{3V^+}{4\Pi}} \quad (9.5)$$

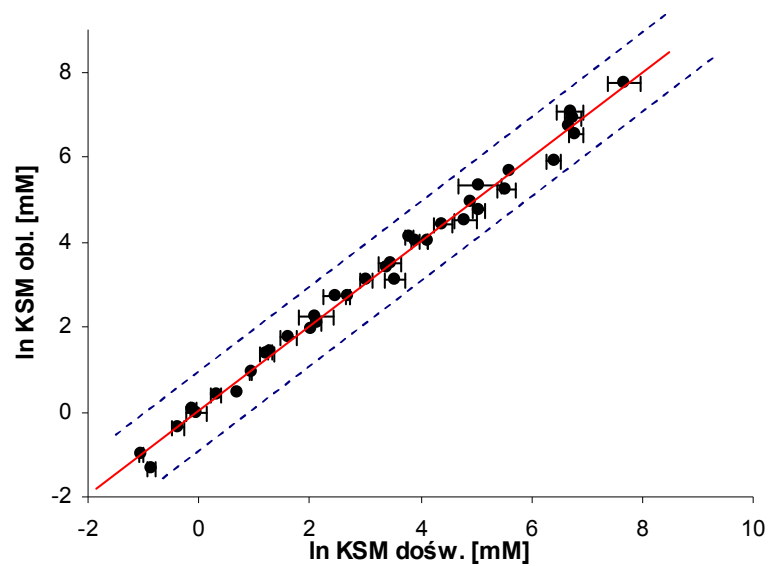
Parametr r_m^3 stosuje się do opisu oddziaływań pomiędzy cząsteczkami związków, w których rozmiary kationu i anionu silnie się różnią (np. siarczany alkilowe).

$$\ln(KSM[mmol/l]) = ar_m [nm^3] + b\hat{S} [nm^2] + c \quad (9.6)$$

gdzie: a, b i c to współczynniki najlepszego dopasowania. Parametr c opisuje entalpię mieszaniny w stanie ciekłym (entalpia mieszaniny kationu i anionu 1:1 jak również entalpia mieszaniny nieskończenie rozcieńczonej) [175].

Istotnie, wymiana V_m na r_m w równaniu (9.5) skutkuje obniżeniem rmse do wartości 0,325 jednostek logarytmicznych. Oznacza to, że zależność KSM od rozmiaru cząsteczki jest lepiej uchwycona, gdy uwzględni się promień cząsteczki oraz powierzchnię dostępną dla rozpuszczalnika. Wówczas wpływ rodzaju „głowy” związku zostaje obniżony. W Tab. 16 i na Rys. 29 przedstawiono predykcję KSM w sposób jakościowy. W związku tym, że zależność jest eksponentialna, wielkości średnich błędów są stosunkowo duże dla wysokich wartości KSM.

Podsumowując, zaproponowano półempiryczną regułę umożliwiającą predykcję krytycznego stężenia micelizacji imidazoliowych cieczy jonowych oraz klasycznych kationowych jak i anionowych związków powierzchniowo-czynnych. Dla grupy soli obejmujących pochodne amoniowe, imidazoliowe i jedną pirydynową przedstawiono liniową zależność KSM od V_m . Rozszerzenie zależności na związki anionowe osiągnięto poprzez uwzględnienie dodatkowego parametru - powierzchni dostępnej dla rozpuszczalnika. Umożliwiło to predykcję wartości krytycznego stężenia micelizacji 36 związków bez względu na ładunek części amfifilowej.



Rys. 29. Zależność pomiędzy wartościami KSM wyznaczonymi doświadczalnie i obliczonymi dla soli jonowych zebranych w Tab. 16

Wyniki zaprezentowane w powyższym rozdziale opublikowane zostały w czasopiśmie z listy filadelfijskiej:

- Preiss, U., Jungnickel, C., Thöming, J., Krossing, I., Łuczak, J., Diedenhofen, M. and Klamt, A., Predicting the Critical Micelle Concentration of Aqueous Solutions of Ionic Liquids and other Ionic Surfactants, Chemistry - A European Journal, 15, 8880-8885, (2009).

9.3. Wpływ struktury na rozkład wielkości micel i liczbę agregacji

Modyfikacja hydrofobowości ICJ poprzez zmianę długości łańcucha alkilowego, rodzaju „głowy” oraz rodzaju przeciwjonu wpływa na regulowanie rozmiaru i kształtu tworzonych agregatów [144]. Poznanie tych zależności umożliwia prowadzenie skuteczniejszego nadzoru nad działaniem produktów/kompozycji oraz przebiegiem procesów wykorzystujących związki ulegające micelizacji. Ponadto, dostarcza informacji dotyczących przebiegu rozprzestrzeniania się związków w środowisku.

Dalsza charakterystyka agregacji wybranych ICJ została przeprowadzona w oparciu o pomiary rozkładu wielkości micel techniką dynamicznego rozpraszania światła oraz liczby agregacji metodą statycznego wygaszania fluorescencji.

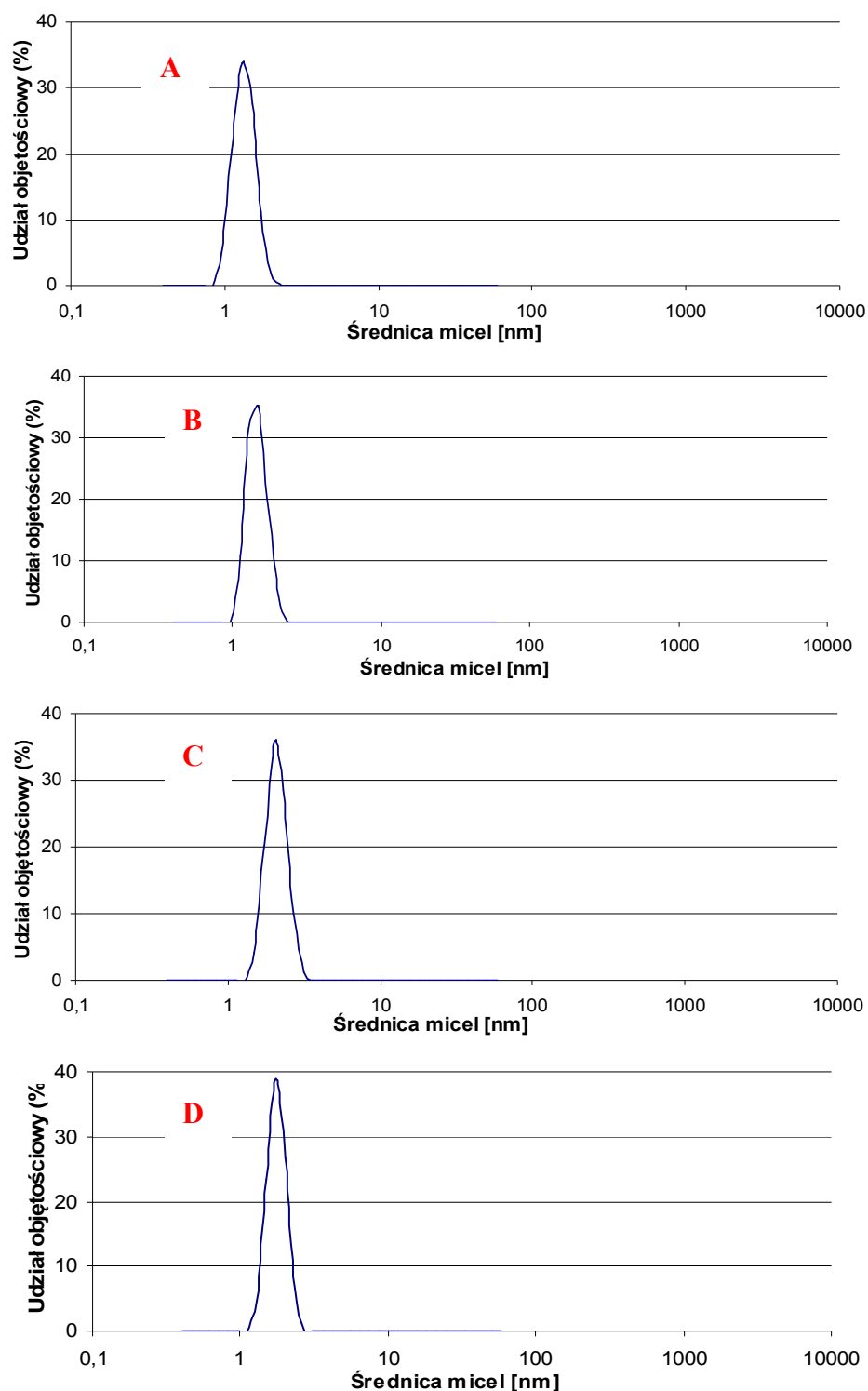
Rozmiary micel wyznaczono dla szeregu homologicznego ICJ o anionie chlorkowym oraz różnej długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym. Badania techniką DLS przeprowadzono dla stężeń ICJ 3-krotnie przewyższających wyznaczone KSM. Otrzymane roztwory scharakteryzowano poprzez średni rozmiar micel oraz indeks polidispersyjności (PDI) micel. Rys. 30 przedstawia wyniki analiz DLS w postaci objętościowego rozkładu wielkości micel zawartych w badanych roztworach ICJ.

Średnie wartości średnic micel chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych zebrano w Tab. 17. Pochodne imidazoliowe o C8-C16 tworzą małe agregaty o rozkładzie monomodalnym. Średnice micel zawierają się w przedziale 1,4 – 1,8 nm, czyli rozmiar micel wzrasta liniowo ze wzrostem liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym.

Niskie wartości indeksu polidispersyjności ($\leq 0,8$) świadczą o wąskiej dystrybucji micel. Przykładowo dla [DMIM][Cl] o stężeniu 171 mM zaobserwowano micidele o średnicach w zakresie 1,1 – 2,3 nm, a dla [TDMIM][Cl] o stężeniu 9,9 mM w zakresie 1,5 – 3,1 nm.

Wyjątek stanowi [ODMIM][Cl], którego kationy tworzą agregaty o rozkładzie dwumodalnym, czyli sole te tworzą dwie populacje micel o szerokiej dystrybucji micel. Związek ten prawdopodobnie stanowi niestabilny układ cząsteczek szybko ulegających aglomeracji. Wyniki rozkładu wielkości micel otrzymane dla [ODMIM][Cl] mogą być tłumaczone tworzeniem dwóch typów micel o różnej wielkości. Wniosek ten jest zbieżny z wynikami badań uzyskanych przez Maiti i wspór. dla bromku

oktadecylotrimetyloammonowego [118], jednakże jednoznaczne potwierdzenie tych obserwacji wymaga dalszych badań.



Rys. 30. Objętościowy rozkład wielkości micel A – [OMIM][Cl], B - [DMIM][Cl], C – [TDMIM][Cl], D – [HDMIM][Cl]

Tab. 17. Średnie wartości średnic micel oraz liczby agregacji serii chlorków 1-alkilo-3-metyloamoniowych w wodzie

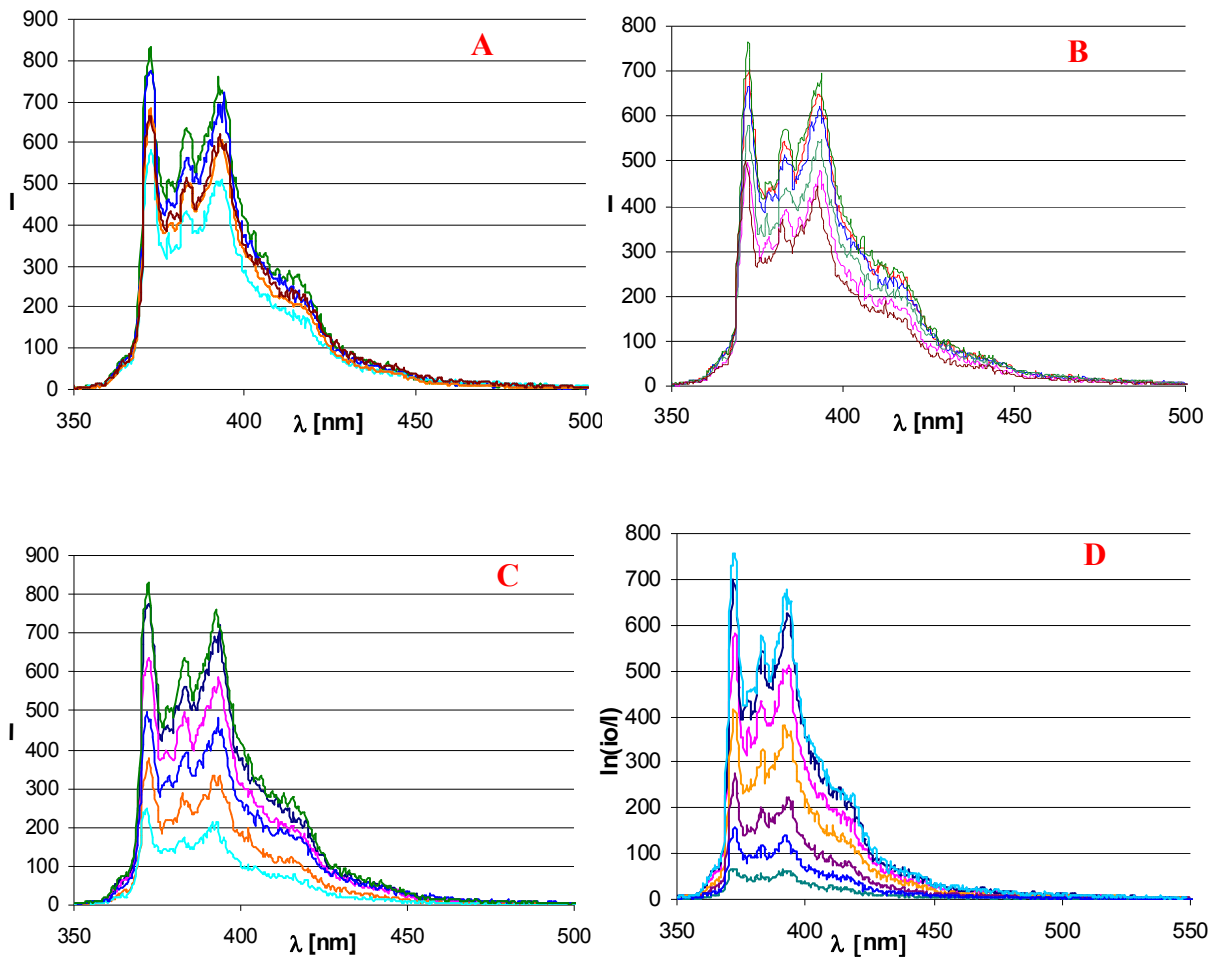
Ciecz jonowa	KSM [mM]	Średnica micel [nm] ($\pm 0,3$)	PDI	N_{agg}
[OMIM][Cl]	227	1,3 \pm 0,2	0,4	-
[DMIM][Cl]	57	1,4 \pm 0,2	0,5	32 \pm 4
[TDMIM][Cl]	3,3	1,7 \pm 0,3	0,7	60 \pm 3
[HDMIM][Cl]	1,2	1,8 \pm 0,3	0,8	81 \pm 2
[ODMIM][Cl]	0,43	45, 180	15, 100	30 \pm 4

Średnice micel wyznaczone w ramach wykonywania powyższej pracy doktorskiej są zbliżone do wyników przedstawionych przez Goodchilda i współautorów [118]. Analiza metodą niskokątowego rozpraszania neutronów wykazała, że w roztworach [OMIM][Cl] oraz [DMIM][Cl] o stężeniach nieznacznie wyższych od KSM, tworzą się małe sferyczne agregaty o średnicy rdzenia kolejno $10,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$ oraz $13,2 \pm 0,5 \text{ \AA}$.

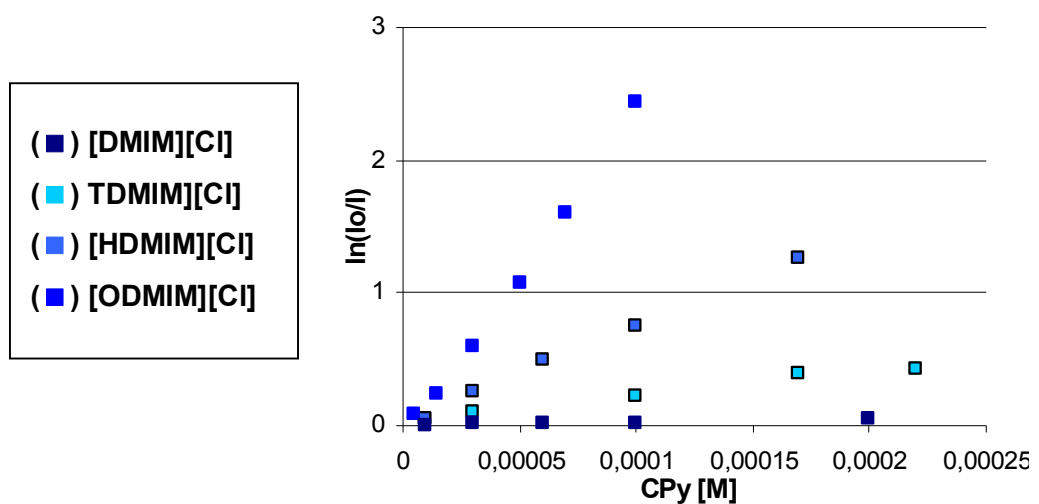
Wzrost średnicy micel kolejnych homologów jest wynikiem obecności dłuższych łańcuchów węglowodorowych. Ponadto, większa hydrofobowość związku sprzyja tworzeniu agregatów o większej liczbie monomerów. Wniosek ten potwierdzono poprzez wyznaczenie liczb agregacji micel tworzonych przez analizowane sole.

Średnie liczby agregacji ICJ w wodzie wyznaczone metodą statycznego wygaszania fluorescencji umieszczono w Tab. 17. Widma fluorescencyjne przedstawiające zależność intensywności fluorescencji pirenu od stężenia wygaszacza Q przedstawiono na Rys. 31.

Zaobserwowano, że im wyższa N_{agg} tym wygaszasz o danym stężeniu silniej wygasza fluorescencję (niższa intensywność fluorescencji). Na podstawie widm wyznaczono logarytmiczną zależność spadku intensywności fluorescencji pirenu (I_0/I) od stężenia wygaszacza w próbce (Rys. 32) Otrzymane wyniki porównano z wartościami literaturowymi wyznaczonymi dla analogicznych cieczy jonowych oraz czwartorzędowych soli amoniowych, zebrane wartości umieszczono w Tab. 18. Zaobserwowano, że wydłużanie podstawnika alkilowego w kationie skutkuje zwiększeniem liczby cząsteczek tworzących micelę. Wyjątek od reguły ponownie stanowi [ODMIM][Cl], w przypadku którego N_{agg} jest niska, porównywalna z wartością otrzymaną dla [DMIM][Cl]. Wyjaśnienie obserwacji wymaga dalszych badań.



Rys. 31. Widma fluorescencyjne pirenu w wodnych roztworach chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w obecności wygaszacza: A – [DMIM][Cl], B – [TDMIM][Cl], C – [HDMIM][Cl], D – [ODMIM][Cl]



Rys. 32. Logarytmiczna zależność intensywności fluorescencji pirenu od stężenia wygaszacza w roztworach micelarnych imidazoliowych cieczy jonowych

Otrzymane N_{agg} są zbieżne z wartościami opublikowanymi dla pochodnych imidazoliowych o anionie chlorkowym i bromkowym. Różnice pomiędzy wartościami N_{agg} wyznaczonymi dla chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, a danymi literaturowymi mogą wynikać z różnych stężeń ICJ stosowanych w oznaczeniach.

W licznych publikacjach wykazano, że powyżej KSM liczba cząsteczek tworzących micelę zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia związku powierzchniowo czynnego zastosowanego do analizy [55]. Ponadto, zastosowanie różnych metod także wpływa na rozbieżność wyników.

Porównując N_{agg} badanych związków z odpowiednimi czwartorzędowymi solami amoniowymi, wartości otrzymane dla $[C_nMIM][Cl]$ są nieznacznie wyższe niż N_{agg} związków z grupy C_nTAC . Różnice mogą wynikać z faktu, że trimetyloamoniowa „głowa” jest bardziej symetryczna niż 3-metyloimidazoliowa, co umożliwia lepsze upakowanie cząsteczek oraz alokację większej liczby monomerów w agregacie micelarnym.

Tab. 18. Liczby agregacji badanych cieczy jonowych oraz chlorków, bromków alkilotrimetyloammonioowych i pirydyniowych

Liczba atomów węgla	$[C_nMIM][Cl]$	$[C_nMIM][Br]$	C_nTAC	C_nTAB	C_nPyCl
8	22 ^[117]				20 ^[32]
10	32 40 ^[32]	40 ^[194] 42 ^[55]	36 ^[117]	39 ^[32]	36 ^[195]
12	58 ^[194]	44 ^[55]	50 ^[117]	55 ^[195]	52 ^[194]
14	60 79 ^[55]	59 ^[117]		70 ^[195]	70 ^[194]
16	81 99 ^[151]	66 ^[196]		89 ^[196]	85 ^[196]

Prowadzone są także badania mające na celu określenie kształtu agregatów chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej z przystawką do badań kriogenicznych w ramach współpracy z prof. K. Edwards z Katedry Chemii Fizycznej z Uniwersytetu w Uppsali, Szwecja. Wstępne wyniki wskazują, że w roztworach micelarnych $[DMIM][Cl]$ o różnych stężeniach występują agregaty o kształcie sferycznym.

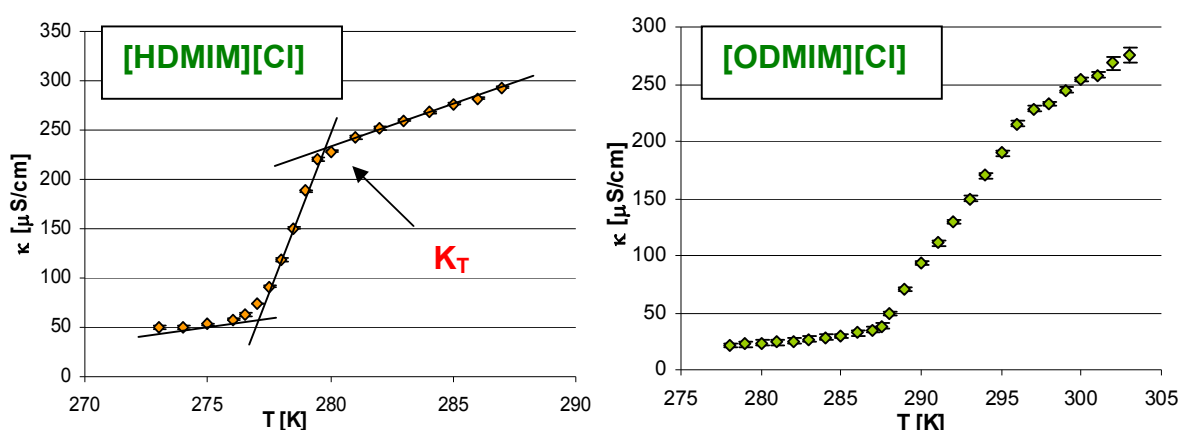
Podsumowując, ICJ z grupy chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych tworzą kuliste agregaty o rozkładzie normalnym i wąskiej dystrybucji micel. Wydłużanie

podstawnika alkilowego w kationie skutkuje wzrostem średnicy micel kolejnych homologów. Ponadto, większa hydrofobowość związku sprzyja tworzeniu agregatów o większej liczbie monomerów w miceli. Możliwość tworzenia agregatów oraz ich rozmiar będzie wpływać na szybkość dystrybucji cieczy jonowych oraz innych zanieczyszczeń w środowisku wodnym, jako że wodne roztwory micelarne związków powierzchniowo-czynnych mają zdolność zwiększania rozpuszczalności związków hydrofobowych, trudno rozpuszczalnych w wodzie. Wyniki dotyczące rozpuszczalności micelarnej roztworów cieczy jonowych przedstawiono w rozdziale 9.5.

9.4. Termodynamika micelizacji cieczy jonowych w wodzie

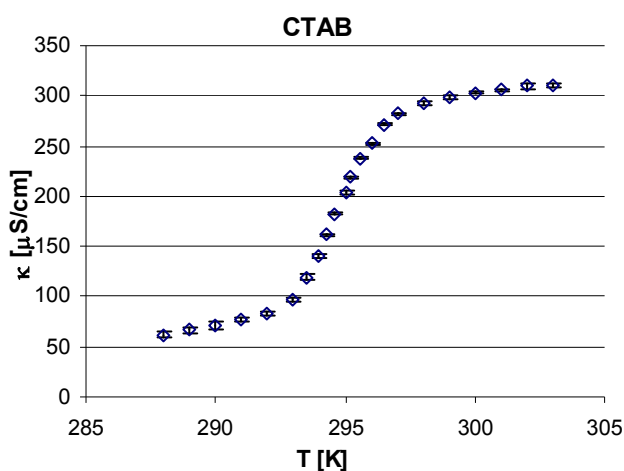
9.4.1. Temperatura Kraffta [151]

Metoda pomiaru przewodnictwa elektrycznego została wykorzystana do wyznaczenia temperatury Kraffta chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, jak przedstawiono na Rys. 33. Dla porównania K_T wyznaczono także dla bromku cetylotrimetyloammoniumowego (Rys. 34). K_T wyznaczono w celu określenia krytycznej temperatury micelizacji wybranych związków i wyznaczenia zakresu temperaturowego, w którym możliwe jest wyznaczenie zależności KSM od temperatury oraz termodynamiczny opis agregacji ICJ w wodzie. Ponadto, wartość K_T ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ determinuje minimalną temperaturę zastosowania ICJ jako związku powierzchniowo-czynnego. Wysoka K_T może prowadzić do wytrącania się soli z roztworu w danej temperaturze.



Rys. 33. Zależność przewodnictwa właściwego od temperatury wyznaczona dla [HDMIM][Cl] i [ODMIM][Cl]

W niskich temperaturach, niskie wartości przewodnictwa właściwego związane są z niewielką ruchliwością monomerów ICJ występujących w równowadze z hydratowaną fazą krystaliczną. Wraz ze wzrostem temperatury, rozpuszczalność związku w wodzie rośnie, czyli wzrasta liczba nośników ładunku elektrycznego oraz ruchliwość poszczególnych jonów, co obserwowano jako wzrost przewodnictwa właściwego. Po przekroczeniu K_T wzrost przewodnictwa jest nieznaczny, co wynika z mniejszej ruchliwości oraz słabszej zdolności micel do przewodzenia prądu elektrycznego. Przekraczanie K_T obserwowano także wizualnie jako zanik mętności badanego roztworu [196].



Rys. 34. Zależność przewodnictwa właściwego od temperatury wyznaczona dla CTAB

W Tab. 19 przedstawiono temperatury Kraffa wyznaczone eksperymentalnie dla chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych oraz dla porównania wartości literaturowe dotyczące chlorków, bromków alkilotrimetyloamoniowych oraz alkilosiarczanów sodowych. Charakterystyczną zależność przewodnictwa właściwego od temperatury, umożliwiającą wyznaczenie K_T zaobserwowano tylko dla związków o 16 i 18 atomach węgla w podstawniku alkilowym. Wyniki pomiarów otrzymane dla związków o $n \leq 14$ nie wykazały załamań na krzywej, czyli obecności K_T powyżej 273 K. Ponadto, w przypadku ICJ o łańcuchach krótszych niż 14 atomów węgla nie zaobserwowano charakterystycznej mętności, wskazującej na obecność fazy krystalicznej w temperaturze wyższej niż 273 K.

Zaobserwowano wzrost K_T wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego w szeregu homologicznym ICJ, co jest zgodne z trendem opisanym w literaturze związków powierzchniowo-czynnych [144]. Ponadto, wartości K_T

wyznaczone dla ICJ są niższe niż odpowiednie wartości opisujące C_nTACl , C_nTAB i znacznie niższe niż C_nSO_4Na .

Tab. 19. Temperatury Kraffta ($\pm 0,5K$) badanych cieczy jonowych oraz jonowych surfaktantów: chlorków, bromków alkiltrimetyloammoniumowych oraz alkilosiarczanów sodowych

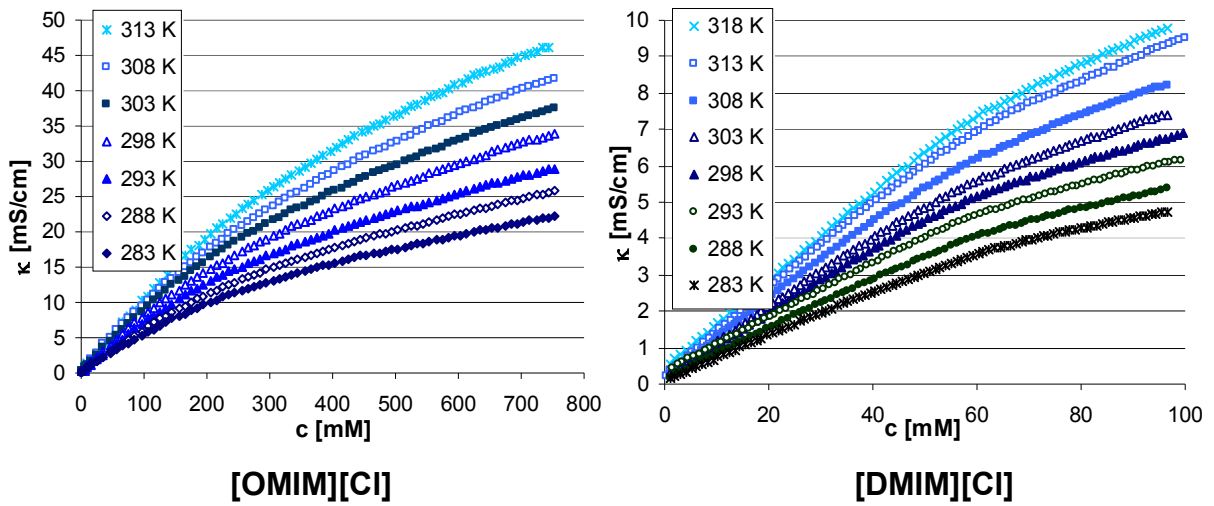
n	8	10	12	14	16	18
$[C_nMIM][Cl]$	< 273	< 273	< 273	< 273	279,5	297
C_nTAC	< 273 ^[197]	< 273 ^[198]	< 273 ^[198]	< 273 ^[198]	291 ^[198]	-
C_nTAB	< 273 ^[199]	< 273 ^[198]	< 273 ^[30]	~273 ^[200]	297 297 ^[201]	308 ^[201]
C_nSO_4Na	-	281 ^[201]	291 ^[32]	302 ^[144]	319 ^[142]	329 ^[55]

K_T zależy od stabilności formy krystalicznej związku powierzchniowo-czynnego oraz jego hydrofobowości. Wraz ze wzrostem temperatury w pierwszej kolejności zniszczeniu ulegają oddziaływania występujące pomiędzy cząsteczkami amfifila pozostającego w formie krystalicznej. Prowadzi to do izolacji poszczególnych cząsteczek i ich hydratacji. Opisana przemiana zachodzi tym łatwiej, im oddziaływania pomiędzy hydrofilowymi „głowami” są słabsze i im energia hydratacji jest wyższa [55].

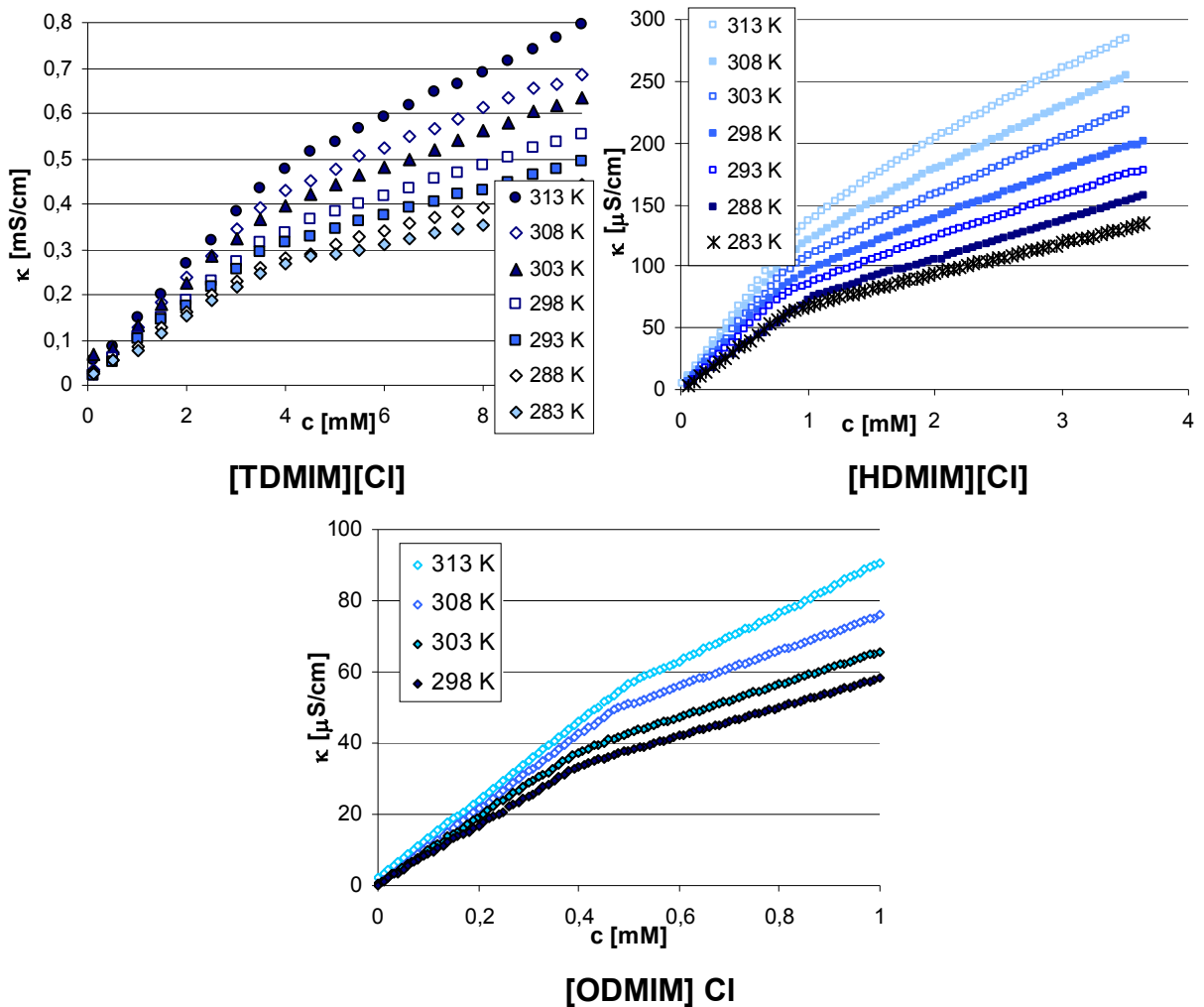
W kolejnym etapie następuje agregacja cząsteczek ICJ i ograniczenie niekorzystnego energetycznie kontaktu łańcuch alkilowy-woda. Pierścienie imidazoliowe są słabo polarnymi grupami (niska energia hydratacji), a pomiędzy pierścieniami zachodzą dodatkowo oddziaływania typu π - π , dlatego drugi etap jest prawdopodobnie dominujący. Może to tłumaczyć niższe wartości K_T cieczy jonowych w porównaniu z czwartorzędowymi solami amoniowymi.

9.4.2. Zależność krytycznego stężenia micelizacji od temperatury

Metoda pomiaru przewodnictwa elektrycznego została wykorzystana do scharakteryzowania wpływu temperatury na KSM wybranych ICJ. Na Rys. 35 oraz Rys. 36 przedstawiono zależność przewodnictwa właściwego od stężenia homologów ICJ z grupy $[C_nMIM][Cl]$, wyznaczoną dla temperatur w zakresie od 283 do 313 K.



Rys. 35. Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia wodnych roztworów [OMIM][Cl] oraz [DMIM][Cl] wyznaczona dla różnych temperatur



Rys. 36. Zależności przewodnictwa właściwego od stężenia wodnych roztworów [TDMIM][Cl], [HDMIM][Cl] oraz [ODMIM][Cl] wyznaczone dla różnych temperatur

Wzrost temperatury powoduje podwyższenie wartości przewodnictwa właściwego związane ze zwiększoną ruchliwością jonów oraz obniżoną lepkością roztworu w wyższej temperaturze. Otrzymane wyniki KSM oraz stopnia jonizacji miceli (β) przedstawiono w Tab. 20 wraz z dostępnymi danymi literaturowymi. Wykazano, że krzywe zależności KSM od temperatury mają kształt litery U z minimami (T_{\min}) w zakresie temperatur 291-301 K (Rys. 37). Nie zaobserwowano występowania minimum w przypadku [ODMIM][Cl] w wyniku relatywnie wysokiej K_T (297K). Teoretycznie, minimum mogłoby wystąpić poniżej K_T , gdzie micelizacja nie następuje. Zaobserwowano zależność T_{\min} od hydrofobowości kationu – związki o dłuższym łańcuchu alkilowym mają niższą T_{\min} .

Zgodnie z danymi literaturowymi wpływ temperatury na KSM wodnych roztworów związków amfifilowych jest najczęściej konsekwencją dwóch przeciwstawnych zjawisk [202], które mogą opisywać także zachowanie się ICJ w środowisku wodnym. Wraz ze wzrostem temperatury maleje stopień hydratacji imidazoliowej „głowy”, w konsekwencji czego następuje wzrost hydrofobowości substancji rozpuszczonej. Sprzyja to micelizacji cząsteczek przy niższych stężeniach ICJ.

Zwiększanie temperatury prowadzi także do zniszczenia struktury wody otaczającej hydrofobowy podstawnik. Cząsteczki wody w otoczeniu podstawnika są bardziej uporządkowane niż w czystym rozpuszczalniku, co jest przyczyną niskiej wartości entropii rozpuszczalnika oraz układu ZPC-woda [133]. W konsekwencji zaburzania struktury wody następuje uwalnianie cząsteczek i wzrost entropii. Nie sprzyja to agregacji, ponieważ niska entropia cząsteczek wody jest główną siłą napędową procesu agregacji [144].

Wzrost temperatury skutkuje wzrostem stopnia jonizacji miceli poszczególnych związków, co może być związane ze zmniejszeniem gęstości ładunku na powierzchni miceli, wynikającym ze zmniejszania liczby agregacji w wyższych temperaturach [155]. Zaobserwowano odwrotną zależność β od długości podstawnika alkilowego dla soli o $C_8 - C_{16}$. Odchylenie od tej reguły, występujące w przypadku związku o najdłuższym podstawniku zostało wskazane w literaturze dla długołańcuchowych związków powierzchniowo-czynnych [32].

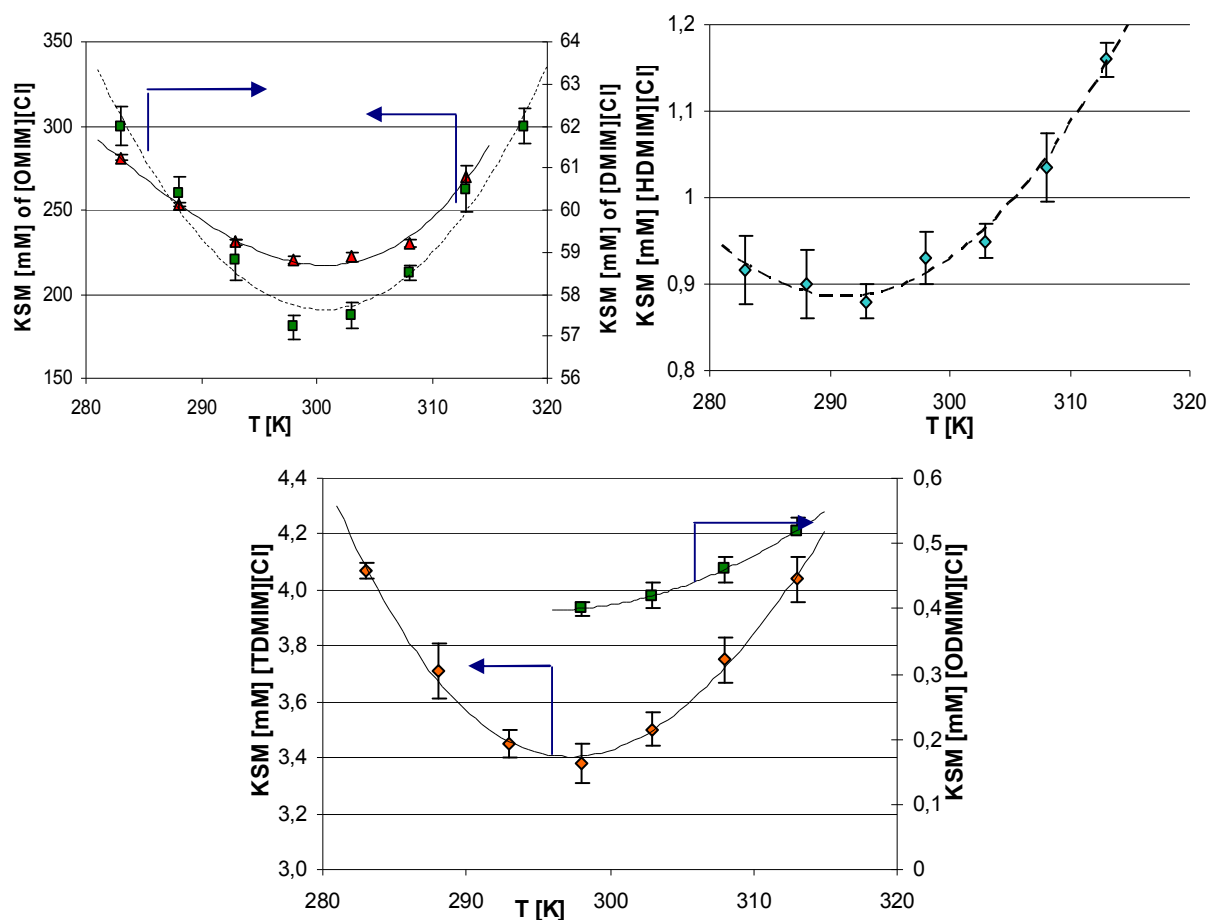
Wartości KSM oraz β otrzymane z pomiarów konduktometrycznych wykorzystano do predykcji parametrów termodynamicznych – entalpii swobodnej,

entalpii i entropii micelizacji. Na Rys. 38 i Rys. 39 przedstawiono zależności temperaturowe ΔG_m , ΔH_m oraz $-T\Delta S_m$ wyznaczone dla badanych ICJ.

Tab. 20. Zestawienie wyników KSM, stopnia jonizacji (β) oraz temperatury minimalnej

Związek	T [K]	KSM [mM]	KSM - dane literaturowe [mM]	β ($\pm 0,02$)	T_{min} [K] (± 1)
[OMIM][Cl]	283	281 \pm 2,0		0,42	301
	288	253 \pm 1,7		0,42	
	293	231 \pm 1,2		0,44	
	298	220 \pm 1,5		0,45	
	303	222 \pm 2,0		0,46	
	308	230 \pm 2,3	200 ^[144]	0,47	
	313	270 \pm 2,0		0,48	
[DMIM][Cl]	283	62,0 \pm 0,45		0,52	300
	288	60,4 \pm 0,41		0,52	
	293	58,8 \pm 0,49		0,53	
	298	57,2 \pm 0,28	60 ^[142] , 40,5 ^[55]	0,53	
	303	57,5 \pm 0,30		0,52	
	308	58,5 \pm 0,17	62 ^[203]	0,54	
	313	60,5 \pm 0,55		0,55	
	318	62,0 \pm 0,40		0,55	
[TDMIM][Cl]	283	4,1 \pm 0,03		0,39	297
	288	3,7 \pm 0,10		0,40	
	293	3,5 \pm 0,05		0,41	
	298	3,4 \pm 0,07	3,68 ^[196]	0,42	
	303	3,5 \pm 0,06		0,43	
	308	3,8 \pm 0,08	3,8 ^[155]	0,44	
	313	4,0 \pm 0,08		0,46	
[HDMIM][Cl]	283	0,92 \pm 0,04		0,32	291
	288	0,90 \pm 0,04		0,33	
	293	0,88 \pm 0,02		0,36	
	298	0,93 \pm 0,03	0,86 ^[154]	0,37	
	303	0,95 \pm 0,02		0,40	
	308	1,04 \pm 0,04		0,42	
	313	1,16 \pm 0,02		0,43	
[ODMIM][Cl]	298	0,40 \pm 0,01		0,60	-
	303	0,42 \pm 0,02		0,62	
	308	0,46 \pm 0,02		0,63	
	313	0,52 \pm 0,02		0,66	

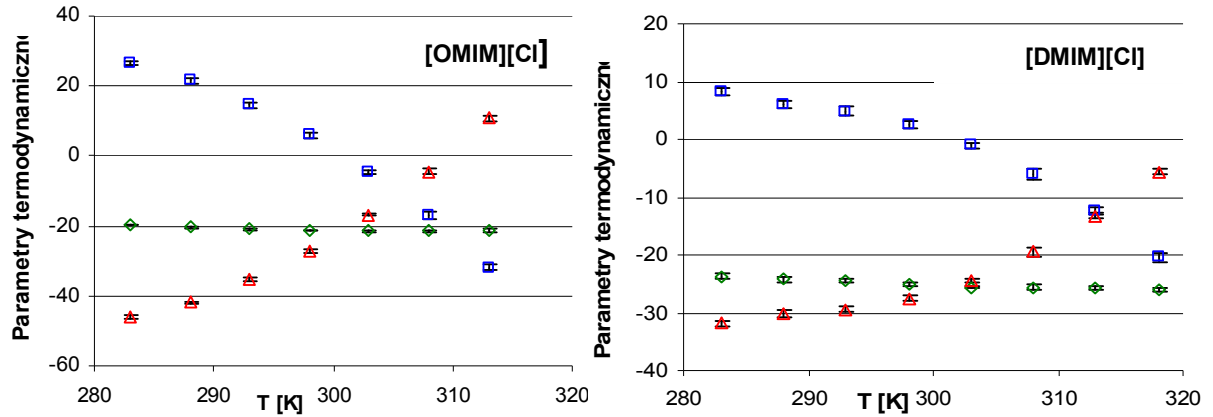
Entropię micelizacji przedstawiono w postaci parametru $-T\Delta S_m$, ponieważ ułatwia to czytelne przedstawienie wyników na wykresach. Zaobserwowano, że w niskich temperaturach micelizacja ICJ jest najczęściej procesem endotermicznym ($\Delta H_m > 0$), jednak ze wzrostem temperatury ΔH_m przyjmuje wartości ujemne. Takie zachowanie zauważono dla [OMIM][Cl], [DMIM][Cl], [TDMIM][Cl] oraz [HDMIM][Cl]. Dla ICJ o 18 atomach węgla w łańcuchu alkilowym kationu zanotowano tylko ujemne wartości entalpii swobodnej, w związku z zakresem zastosowanych w badaniach temperatur, wynikających z K_T .



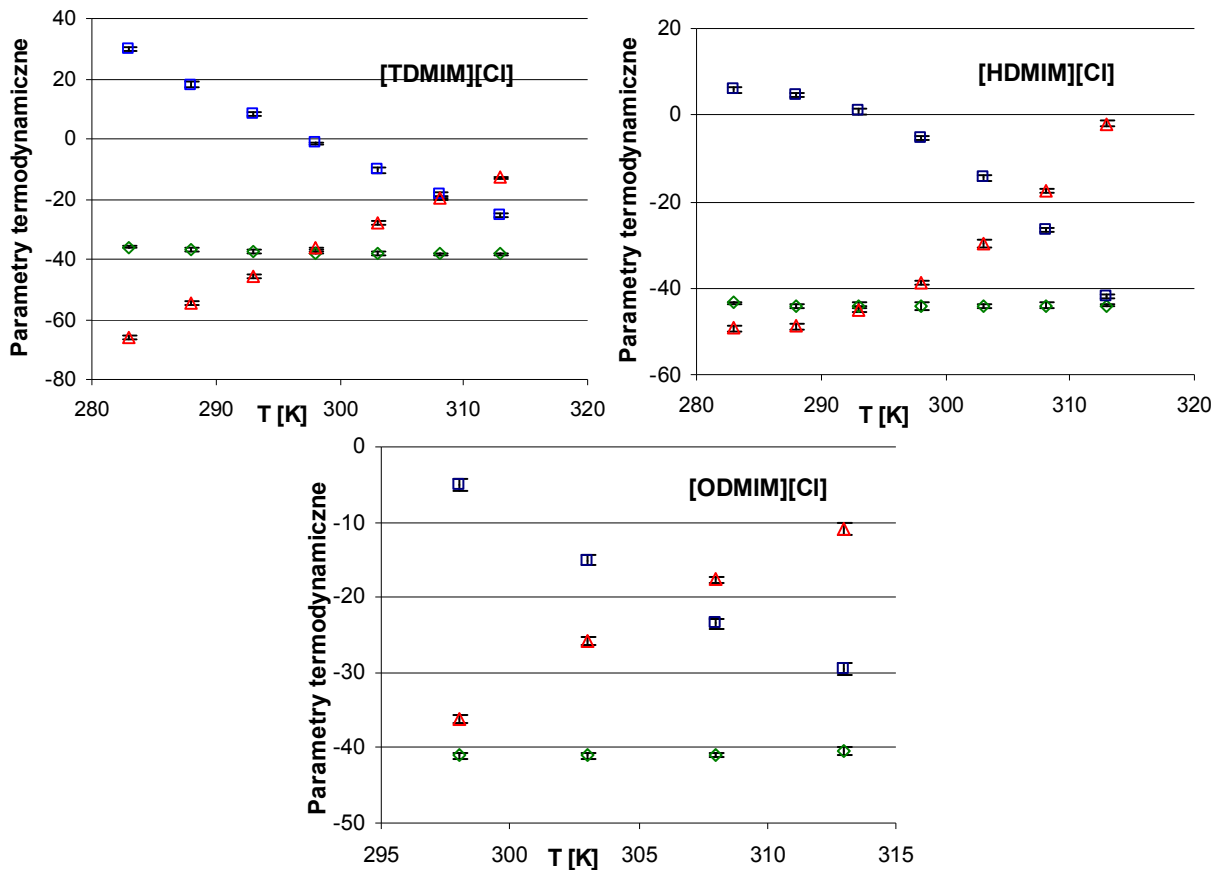
Rys. 37. Zależność KSM od temperatury wyznaczona dla [OMIM][Cl], [DMIM][Cl], [TDMIM][Cl], [HDMIM][Cl] i [ODMIM][Cl]

Zmiany entalpii micelizacji mogą być wypadkową wielu zjawisk zachodzących podczas agregacji. Dodatni udział w ΔH_m stanowi energia potrzebna do rozrywania wiązań wodorowych i uwolnienia wody strukturalnej z warstwy hydratacyjnej otaczającej hydrofilową grupę/pierścień imidazoliowy oraz hydrofobowy łańcuch ICJ [169]. Pomniejszenie ΔH_m wynika z przeniesienia podstawnika węglowodorowego do miceli i odtwarzania wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody otaczającymi

micele. Wraz ze wzrostem temperatury niszczone są wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody a ICJ, a w konsekwencji energia potrzebna do rozrywania wiązań wodorowych jest niższa. Stąd, w wyższych temperaturach ΔH_m przyjmuje niższe wartości, czyli micelizacja jest procesem egzotermicznym. Zauważono, że temperatura przy której ΔH_m osiąga wartość 0 odpowiada T_{min} .



Rys. 38. Parametry termodynamiczne micelizacji [OMIM][Cl], [DMIM][Cl] w kJ/mol: ΔG_m (\diamond), ΔH_m (\square) oraz $-T\Delta S_m$ (\triangle)

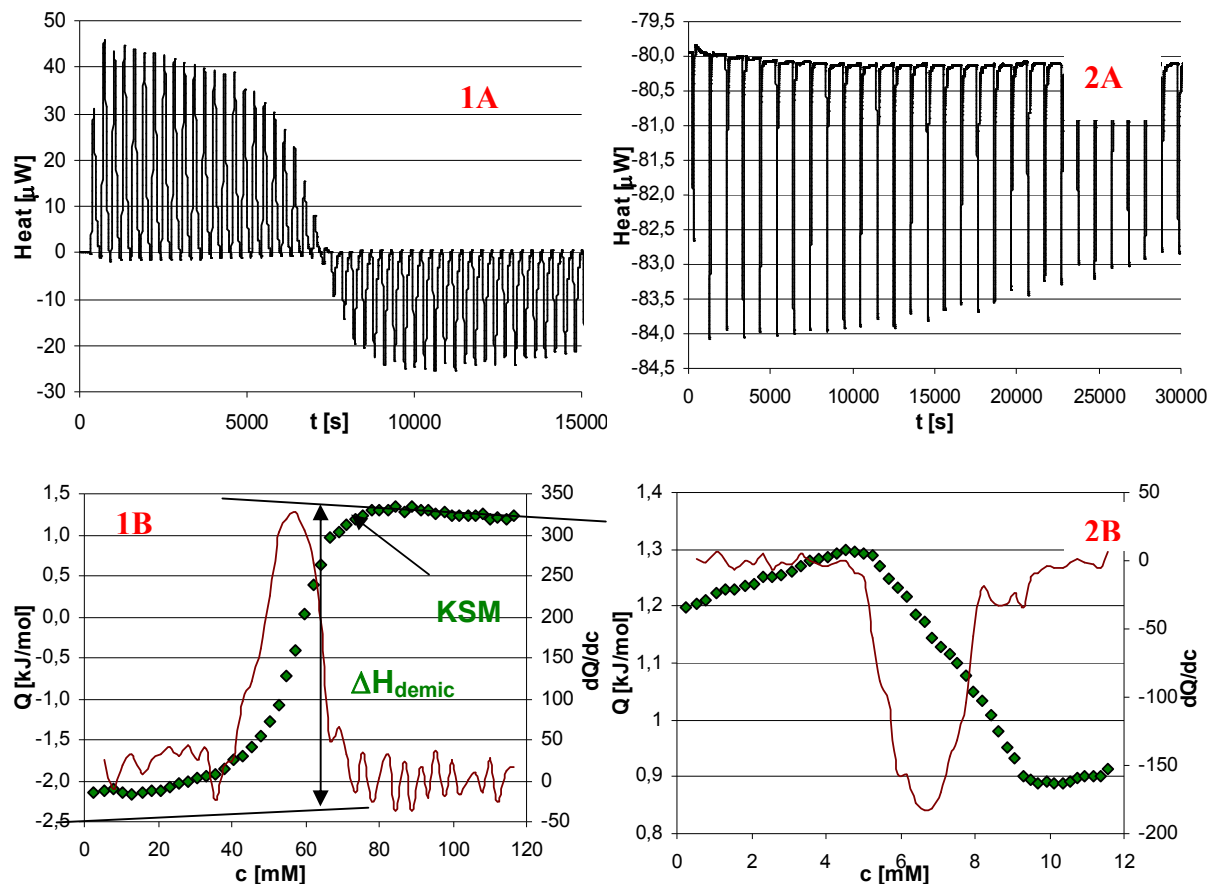


Rys. 39. Parametry termodynamiczne micelizacji [TDMIM][Cl], [HDMIM][Cl] i [ODMIM][Cl] w kJ/mol: ΔG_m (\diamond), ΔH_m (\square) oraz $-T\Delta S_m$ (\triangle)

Zmiany entropii są dodatnie w całym zakresie badanych temperatur. Wraz ze wzrostem temperatury udział entropowy w tworzeniu micel maleje ze względu na mniej uporządkowaną sieć cząsteczek wody wokół hydrofobowej grupy [169].

Zmiany energii swobodnej micelizacji są ujemne w całym zakresie badanych temperatur, dla wszystkich rozpatrywanych ICJ. Wartości te wskazują na spontaniczność procesu micelizacji cieczy jonowych w wodzie. ΔH_m i ΔS_m mają przeciwny wpływ na ΔG_m , a stąd wartość ΔG_m jest zależna od zmian entropii i entalpii w układzie.

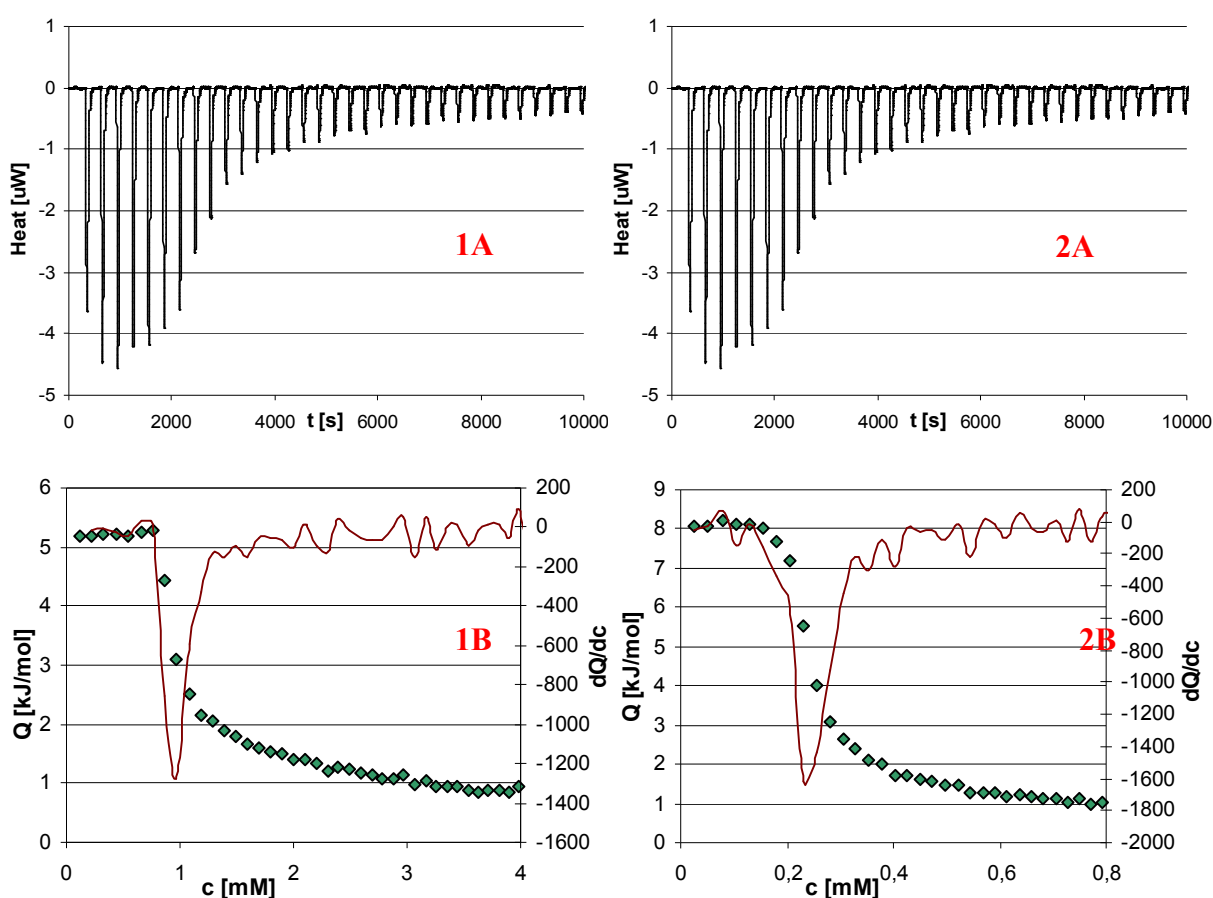
Parametry termodynamiczne wyznaczone w oparciu o pomiary przewodnictwa właściwego potwierdzone zostały metodą ITC w temperaturze 298 K. Na Rys. 40 Rys. 41 (1A, 2A) przedstawiono krzywe miareczkowania otrzymane w wyniku dodawania stężonych roztworów ICJ do wody. Entalpię demicelizacji wyznaczono przez scałkowanie powierzchni pod poszczególnymi pikami, uwzględniając liczbę moli związku wprowadzanego do układu (Rys. 40 i Rys. 41 – 1B, 2B).



Rys. 40. Metoda wyznaczania KSM i ΔH demicelizacji wodnych roztworów: 1 – [DMIM][Cl] (502,8mM), 2 – [TDMIM][Cl] (50mM), miareczkowanie w $T = 298$ K, (A) Ciepło miareczkowania w funkcji czasu; (B) entalpia poszczególnych nastrzyków w funkcji stężenia ICJ w celce pomiarowej oraz pierwsza pochodna dQ/dc obliczona numerycznie, KSM zdefiniowane jest jako ekstremum pochodnej funkcji

KSM wyznaczono obliczając pierwszą pochodną z otrzymanej zależności ciepła w funkcji stężenia ICJ. Minima oraz maksima na krzywej przedstawiającej pierwszą pochodną, wyznaczają dodatnią lub ujemną entalpię procesu demicelizacji ICJ. Otrzymane wartości KSM oraz ΔH_m , jak również obliczone na ich podstawie ΔG_m i $-T\Delta S_m$ zebrano w Tab. 21. Do obliczenia ΔG_m wykorzystano odpowiednie wartości β , wyznaczone metodą pomiaru przewodnictwa elektrycznego.

Wartości ΔH_m oraz KSM wyznaczone bezpośrednio metodą ITC są zbliżone do wartości otrzymanych metodą konduktometryczną. Nie uzyskano parametrów termodynamicznych dla [OMIM][Cl] metodą ITC ze względu na konieczność zastosowania zbyt wysokiego stężenia roztworu początkowego.



Rys. 41. Metoda wyznaczania KSM i ΔH demicelizacji wodnych roztworów: 1 – [HDMIM][Cl] (21mM) i 2 – [ODMIM][Cl] (4,98mM), miareczkowanie w $T = 298K$, (A) Ciepło miareczkowania w funkcji czasu; (B) entalpia poszczególnych nastrzyków w funkcji stężenia ICJ w celce pomiarowej oraz pierwsza pochodna dQ/dc obliczona numerycznie, KSM zdefiniowane jest jako ekstremum pochodnej funkcji

Analizując wyniki pochodzące z obu metod zauważono, że wydłużenie podstawnika alkilowego w pierścieniu skutkuje bardziej ujemnymi wartościami ΔG_m . Zaobserwowano, że ΔG_m maleje o około 2 kJ na każdą dodatkową grupę $-CH_2-$.

Ponadto, wraz z wydłużeniem łańcucha maleje także ΔH_m , od wartości dodatnich dla [OMIM][Cl] i [DMIM][Cl], do ujemnych dla pozostałych związków. Entropia micelizacji natomiast rośnie.

Zgodnie z literaturą przedmiotu, ujemne wartości ΔG_m są związane głównie z wysokim, dodatnim parametrem $T\Delta S_m$. Wartości ΔH_m oscylują wokół zera i są znacznie niższe niż $T\Delta S_m$. Stąd, siłą napędową procesu micelizacji jest wzrost entropii oraz tendencja grup hydrofobowych do przenikania do wnętrza miceli. W procesie micelizacji ICJ o $n = 14-18$ udział entalpowy ΔH_m ma wartość ujemną, a entropowy ($T\Delta S_m$) przyjmuje duże dodatnie wartości wskazując na fakt, że oba czynniki sprzyjają agregacji [169].

Bai i współautorzy stosując technikę ITC wyznaczyli parametry termodynamiczne micelizacji trzech chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych o $n = 10, 12$ i 14 w $T = 308$ K. ΔH_m otrzymane przez Bai są nieznacznie niższe niż wartości prezentowane w niniejszej dysertacji, co wynika z wyższej temperatury pomiaru i wynoszą odpowiednio $-1,3$ kJ/mol; $-2,9$ kJ/mol oraz $-6,3$ kJ/mol. Wyniki są zgodne z trendem opisanym w literaturze – podwyższenie temperatury wywołuje bardziej egzotermiczny efekt [169]. Ponadto, wyniki są zgodne z danymi otrzymanymi metodą konduktometryczną. Dla porównania, w Tab. 22, przedstawiono także parametry termodynamiczne przedstawione w literaturze dla czwartorzędowych soli amoniowych.

Tab. 21. Wartości KSM oraz ΔH_m serii $[C_nMIM][Cl]$ wyznaczone metodą ITC oraz obliczone ΔG_m i $T\Delta S_m$

<i>Liczba atomów węgla w podstawniku</i>	KSM [mM]	ΔH_m [kJ/mol]	ΔG_m [kJ/mol]	$T\Delta S_m$ [kJ/mol]
8	-	-	-	-
10	$58,5 \pm 1,3$	$3,5 \pm 0,2$	-25,0	28,5
14	$4,60 \pm 0,8$	$-0,5 \pm 0,3$	-35,4	34,9
16	$0,98 \pm 0,03$	$-3,7 \pm 0,25$	-39,3	35,5
18	$0,20 \pm 0,03$	$-6,2 \pm 0,3$	-43,3	37,1

Parametry termodynamiczne micelizacji chlorków imidazoliowych są zbliżone do wartości opublikowanych dla odpowiednich chlorków trimetyloamoniowych. Porównując otrzymane wartości z parametrami opisującymi micelizację soli alkilotrimetyloamoniowych zauważono, że dla C_nTAC o takiej samej długości podstawnika alkilowego wartości ΔH_m są zbliżone, natomiast w przypadku C_nTAB , wartości ΔH_m są niższe niż w przypadku $[C_nMIM][Cl]$.

Tab. 22. Parametry termodynamiczne micelizacji wybranych związków powierzchniowo-czynnych w wodzie

Związek	T [K]	ΔG_m [kJ/mol]	ΔH_m [kJ/mol]	$T\Delta S_m$ [kJ/mol]	Lit.
C ₁₂ PyrBr	298	-21,0	-4,1	16,9	[169]
C ₁₂ PyrCl	298	-37,0	-4,0	34,0	[169]
C ₁₀ TAC	298	-23,3	+5,9	29,2	[204]
C ₁₂ TAC	298	-30,6	+4,3	34,9	[204]
C ₁₄ TAC	298	-37,0	+1,9	38,9	[204]
C ₁₀ TAB	298	-26,7	0,8	27,5	[28]
	303	-28,0	-1,6	26,4	[205]
C ₁₂ TAB	298	-37,2	-2,2	35,0	[203]
	303	-35,2	-2,2	33,0	[206]
C ₁₄ TAB	298	-44,0	-4,9	39,1	[89, 207]
	303	-41,3	-6,1	35,1	[105]
C ₁₆ TAB ^[89]	303	-47,3	-7,3	40,0	[89]
C ₁₀ H ₂₁ OSO ₄ Na	298	-31,3	+2,1	33,4	[91]
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₄ Na	298	-38,9	0,0	38,9	[208]
C ₁₄ H ₂₉ OSO ₄ Na	298	-47,3	-3,2	44,1	[105, 207, 209]

Podsumowując, chlorki 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe charakteryzują się niższymi temperaturami Kraffta niż czwartorzędowe sole amoniowe o takiej samej długości podstawnika alkilowego, czyli wykazują aktywność powierzchniową w temperaturach niższych niż porównywane związki. Właściwość ta w połączeniu z niższymi krytycznymi stężeniami micelizacji stawia ICJ na uprzywilejowanej pozycji w porównaniu z klasycznymi czwartorzędowymi solami amoniowymi.

Asocjacja micelarna analizowanych ICJ zależy od temperatury, krzywa zależności KSM od temperatury ma kształt litery U z minimum zbliżonym do temperatury 298 K. Ujemne wartości zmian entalpii swobodnej micelizacji, w całym zakresie badanych temperatur, dla wszystkich rozpatrywanych związków, wskazują na spontaniczność procesu micelizacji cieczy jonowych w wodzie. Zarówno wartości ΔH_m jak i ΔG_m maleją wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego w kationie, czyli wydłużanie podstawnika sprzyja agregacji ICJ w wodzie. Główną siłą napędową micelizacji są zmiany entropii układu ciecz jonowa-woda.

Wyniki zaprezentowane w powyższym rozdziale opublikowane zostały w czasopiśmie z listy filadelfijskiej oraz w materiałach konferencyjnych:

- Łuczak, J., Hupka J., Thöming J., Jungnickel C., Thermodynamics of aggregation of 1-methyl-3-tetradecylimidazolium chloride in an aqueous solution, *Surfactants*

and Dispersed System in Theory and Practice, Książ, PALMA Press, 149-152, (2007).

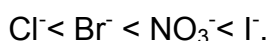
- Łuczak, J., Joskowska, M., Hupka, J., Thöming, J., Jungnickel, C., Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in an aqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science, **336**, 111-116, (2009).

9.5. Wpływ elektrolitu i siły jonowej na micelizację wybranej soli imidazoliowej

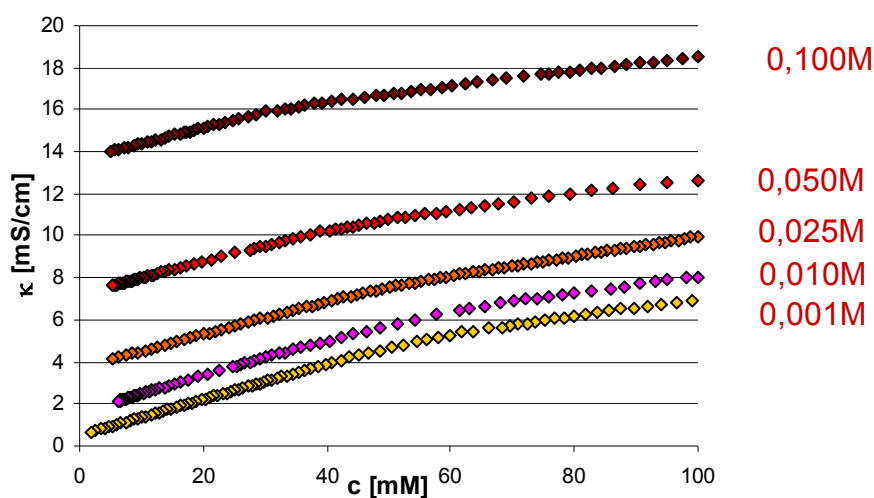
Wpływ elektrolitu na agregację micelną w wodnych roztworach ICJ scharakteryzowany został na przykładzie chlorku 1-decylo-3-metyloimidazoliowego. Pod uwagę wzięto dwa czynniki – rodzaj anionu oraz siłę jonową. W badaniach wykorzystano sole nieorganiczne, tworzące szereg Hofmeistera o stałym kationie K^+ i różnych anionach - Cl^- , Br^- , I^- i NO_3^- .

Wartości KSM soli [DMIM][Cl] w wodzie w obecności wybranych elektrolitów wyznaczone zostały metodą miareczkowania konduktometrycznego. Przykładowe wyniki miareczkowań przeprowadzonych dla układów zawierających KCl i KNO_3 w różnych stężeniach przedstawiono na Rys. 42 i Rys. 43.

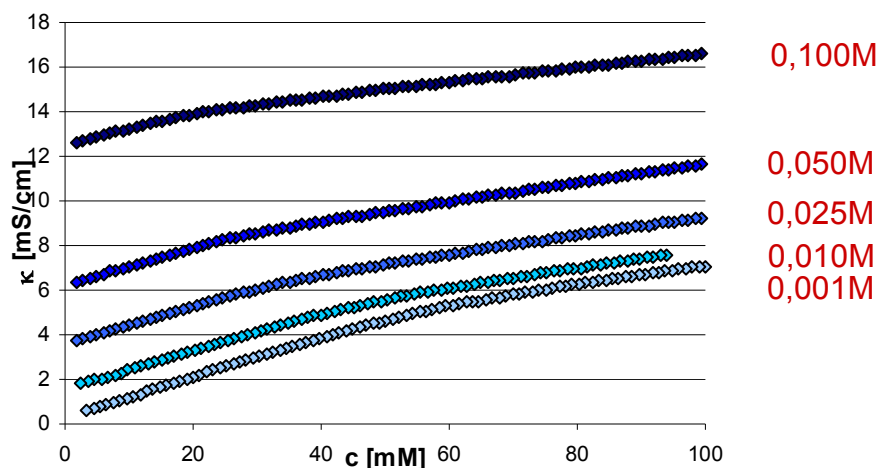
Otrzymane wartości KSM, wartości stopnia jonizacji miceli oraz entalpii swobodnej micelizacji przedstawiono w Tab. 23. Wyniki porównano z badaniami przeprowadzonymi dla układu ICJ - woda. Wykazano, że dodatek elektrolitu obniża KSM badanego związku, (w porównaniu z układem nie zawierającym soli nieorganicznej) z siłą zgodną z trendem opisanym szeregiem Hofmeistera [210]:



Ponadto, zwiększanie stężenia elektrolitu dodatkowo ułatwia micelizację.



Rys. 42. Miareczkowanie konduktometryczne roztworu [DMIM][Cl] w obecności KCl o różnych stężeniach, wyznaczone w 298 K



Rys. 43. Miareczkowanie konduktometryczne roztworu [DMIM][Cl] w obecności KNO₃ o różnych stężeniach, wyznaczone w 298 K

Micelizacja jonowych amfifilów zależy od elektrostatycznego odpychania pomiędzy jonowymi grupami, w tym przypadku grupami imidazoliowymi. Przeciwjony chlorkowe stanowią część miceli, wpływając na ładunek powierzchniowy agregatu. W wyniku wysalania następuje obniżenie elektrostatycznego odpychania między „głowami” imidazoliowymi, wzmocnienie oddziaływań pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi oraz ułatwienie tworzenia agregatów [208]. Efekt wysalający stanowi narzędzie dające możliwość modyfikowania właściwości fizycznych roztworu [207].

Różny wpływ anionów nieorganicznych na agregację [DMIM][Cl] wynika z różnic w rozmiarach jonów oraz liczbie cząsteczek wody w otoczce hydratacyjnej danego anionu. Małe, słabo polaryzowalne, silnie hydratowane jony słabiej neutralizują ładunek powierzchniowy miceli. Natomiast, duże słabo hydratowane jony są bardziej efektywne w obniżaniu elektrostatycznego odpychania, czyli umożliwiają tworzenie agregatów przy niższym KSM [89].

Przykładowo, aniony chlorkowe są mniejsze i silniej hydratowane niż odpowiednie bromki [211]. Z kolei jodki są większe i słabiej hydratowane niż oba wspomniane aniony. Zdolność do osłaniania ładunku elektrycznego przez wprowadzone do układu sole potwierdzona została poprzez wyznaczenie stopnia jonizacji miceli. Zaobserwowano, że β maleje w kolejności opisywanej szeregiem Hofmeistera. Przykładowo, dla roztworów zawierających 0,05M KCl β wynosi 0,50, natomiast dla roztworu z dodatkiem 0,05M KI ten sam parametr wynosi 0,36. Niższa wartość β oznacza słabiej zjonizowaną micelę, czyli przeciwjony silniej związane

Tab. 23. Krytyczne stężenie micelizacji, stopień jonizacji miceli oraz entalpia swobodna micelizacji [DMIM][Cl] w obecności soli potasowych, wyznaczonych w 298K

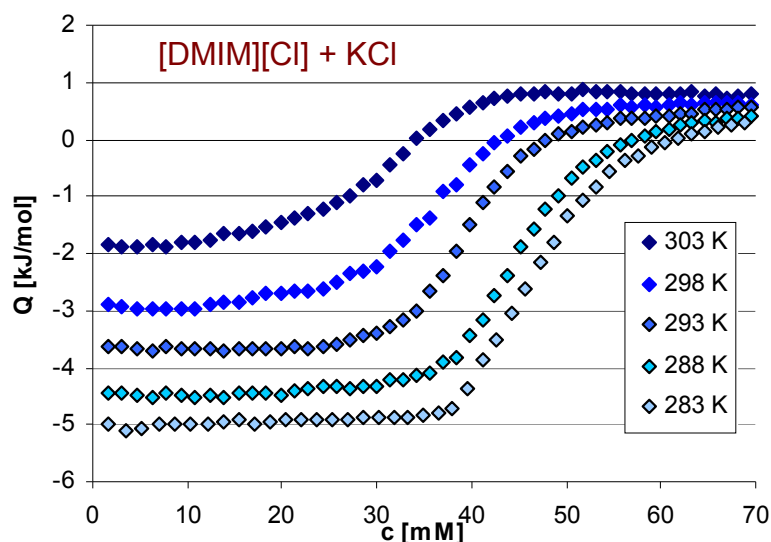
rodzaj soli c [mM]	KCl			KBr			KNO ₃			KI		
	KSM [mM]	β ($\pm 0,02$)	ΔG_m [kJ/mol]	KSM [mM]	β ($\pm 0,02$)	ΔG_m [kJ/mol]	KSM [mM]	β ($\pm 0,02$)	ΔG_m [kJ/mol]	KSM [mM]	β ($\pm 0,02$)	ΔG_m [kJ/mol]
0	57,2 \pm 0,3	0,53	-25,0	57,2 \pm 0,3	0,53	-25,0	57,2 \pm 0,3	0,53	-25,0	57,2 \pm 0,3	0,53	-25,0
1	52,8 \pm 0,4	0,51	-25,7	52,9 \pm 0,7	0,51	-25,7	53,7 \pm 0,9	0,51	-25,6	52,0 \pm 1,1	0,6	-24,2
10	51,1 \pm 0,8	0,51	-25,8	49,6 \pm 0,5	0,50	-26,1	44,1 \pm 0,4	0,52	-26,2	33,5 \pm 0,7	0,6	-25,7
25	47,2 \pm 0,7	0,50	-26,3	41,8 \pm 0,8	0,50	-26,7	37,2 \pm 0,8	0,52	-26,8	16,8 \pm 0,9	0,54	-29,3
50	42,0 \pm 1,0	0,50	-26,7	34,0 \pm 0,7	0,47	-28,0	28,0 \pm 1,0	0,51	-27,8	10,5 \pm 0,5	0,36	-34,8
100	35,7 \pm 0,7	0,48	-27,6	25,6 \pm 0,9	0,46	-29,3	19,2 \pm 0,9	0,46	-30,4	8,2 \pm 0,8	0,26	-38,1

z agregatem. Wyniki przedstawione w Tab. 23 wskazują, że przeciwjonami najslabiej związanymi z agregatami alkiloimidazoliowymi są chlorki.

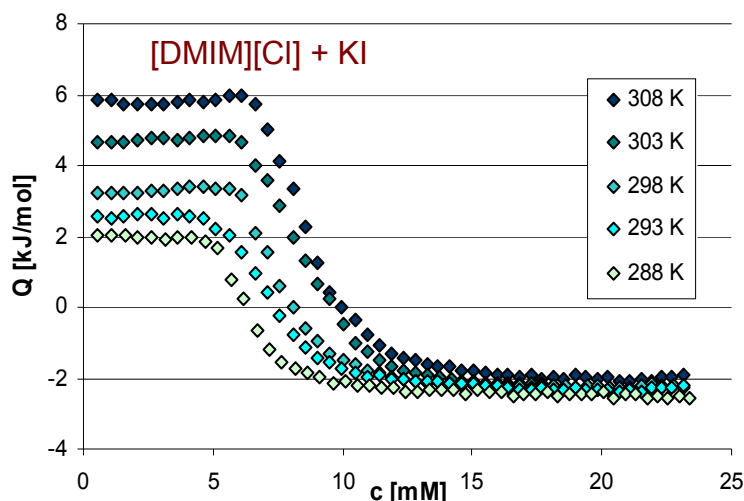
Spośród analizowanych anionów, najsilniejszy efekt osłaniający zaobserwowano dla jonów jodkowych. Zwiększanie stężenia elektrolitu, także powoduje obniżanie wartości β . Przykładowo, β dla roztworu zawierającego KBr o stężeniu 1mM wynosi 0,51, a dla roztworu zawierającego 100mM maleje do 0,46. Ponownie, najsilniejszy efekt obniżania β zaobserwowano dla KI.

Zmiany energii swobodnej micelizacji są ujemne dla wszystkich rozpatrywanych stężeń soli nieorganicznych i potwierdzają spontaniczność procesu micelizacji w układzie [DMIM][Cl]-elektrolit-woda. Zwiększanie stężenia elektrolitu skutkuje obniżeniem wartości ΔG_m , czyli ułatwia agregację ICJ w roztworze.

Przykładowe wyniki badań kalorymetrycznych wykonanych dla układów trójskładnikowych zawierających 0,1M KX zamieszczono na Rys. 44 oraz Rys. 45. Przedstawiono zmiany entalpii otrzymane w wyniku demicelizacji [DMIM][Cl] w wodzie w obecności KCl oraz KI wyznaczone dla różnych temperatur. Wartości KSM otrzymane w wyniku analiz wykonanych obiema technikami – konduktometryczną (Tab. 23) i kalorymetryczną (Tab. 24) - są zbliżone.



Rys. 44. Krzywe przedstawiające zmiany entalpii demicelizacji w funkcji stężenia ICJ w celce pomiarowej obserwowane podczas miareczkowania roztworu [DMIM][Cl] (300mM) + KCl (0,1M) do 0,1M roztworu KCl w różnych temperaturach



Rys. 45. Krzywe przedstawiające zmiany entalpii demicelizacji w funkcji stężenia ICJ w celce pomiarowej obserwowane podczas miareczkowania roztworu [DMIM][Cl] (100mM) + KI (0,1M) do 0,1M roztworu KI w różnych temperaturach

Eksperymenty przeprowadzone w roztworze wodnym ICJ bez dodatku soli wykazały, że micelizacja [DMIM][Cl] w wodzie jest procesem endotermicznym (Tab. 21 str 96). Dodatek elektrolitu do układu powoduje obniżenie wartości entalpii micelizacji w danej temperaturze. Micelizacja [DMIM][Cl] w obecności KCl jest nadal procesem endotermicznym w całym zakresie badanych temperatur, ale już dodatek KI obniża ΔH_m od wartości 3,5 kJ/mol dla układu dwuskładnikowego do -6,2 kJ/mol dla układu [DMIM][Cl]-KI-woda w temperaturze 298K. Obniżenie KSM oraz ΔH_m w porównaniu do układu nie zawierającego elektrolitu oznacza, że micelizacja w obecności elektrolitu jest termodynamicznie faworyzowana [77]. Otrzymane wartości KSM, jak również parametry termodynamiczne micelizacji [DMIM][Cl] w wodzie w obecności elektrolitów przedstawiono w Tab. 24.

Ponadto, jak przedstawiono na Rys. 44 i Rys. 45, entalpia micelizacji zależy od temperatury układu. Wzrost temperatury, podobnie jak w roztworze dwuskładnikowym, skutkuje obniżaniem wartości ΔH_m . Przykładowo, dla układu [DMIM][Cl]-KI entalpia micelizacji w temperaturze 288K wynosi -4,3 kJ/mol, natomiast -7,4 kJ/mol w temperaturze 308K. Analogiczną zależność przedstawiono w literaturze dla czwartorzędowych soli amoniowych [212].

Zmiany entropii są dodatnie w całym zakresie badanych temperatur, a wartości ΔH_m są niższe niż odpowiednie wartości $T\Delta S_m$, czyli dla analizowanych roztworów wzrost entropii jest podstawową siłą napędową micelizacji.

Tab. 24. Wartości KSM oraz parametry termodynamiczne - ΔH_m , ΔG_m i $-\Delta S_m$ wyznaczone metodą ITC

	T [K]	KSM [mM]	ΔH_m [kJ/mol]	ΔG_m [kJ/mol]	$-\Delta S_m$ [kJ/mol]
[DMIM][Cl]	298	58,5±1,3	3,5±0,2	-25,0	-28,5
[DMIM][Cl] + KCl	283	46,6±1,1	5,0±0,2	-24,7	-29,6
	288	44,5±1,2	4,8±0,1	-25,3	-30,0
	293	39,6±0,6	4,2±0,2	-25,9	-30,1
	298	38,0±1,1	3,4±0,1	-26,5	-29,9
	303	37,2±0,2	2,5±0,5	-27,2	-29,7
[DMIM][Cl] + KI	288	7,4±0,4	-4,3±0,3	-37,2	-32,9
	293	7,1±0,4	-4,7±0,4	-38,0	-33,3
	298	7,2±0,7	-6,2±0,7	-38,6	-32,3
	303	8,7±1,5	-6,8±0,3	-38,4	-31,6
	308	8,9±0,7	-7,4±1,5	-38,9	-31,5

Podsumowując, dodatek elektrolitu powoduje obniżanie KSM badanego związku z siłą zgodną z trendem opisanym szeregiem Hofmeistera. Ponadto zwiększenie stężenia soli sprzyja micelizacji (dalsze obniżanie KSM). Obniżanie KSM, czyli efekt wysalania jest wynikiem zmniejszenia grubości warstwy elektrycznej otaczającej micelę poprzez dodatek jonów wprowadzonych do układu. W konsekwencji obserwuje się obniżenie elektrostatycznego oddziaływania między „głowami” związku powierzchniowo-czynnego, co ułatwia tworzenie agregatów. Entalpia micelizacji zależy od temperatury, dodatek elektrolitu powoduje obniżenie wartości entalpii i przejście od procesu endotermicznego dla czystej ICJ oraz układu zawierającego KCl do procesu egzotermicznego w obecności KI. Obniżenie wartości ΔH_m oznacza, że micelizacja w obecności elektrolitu jest termodynamicznie faworyzowana w porównaniu z układem nie zawierającego soli.

Wyniki zaprezentowane w powyższym rozdziale opublikowane zostały w monografii:

- Łuczak J., Joskowska M., Jungnickel C. and Hupka J., Influence of salt on micellisation of 1-decyl-3-methyl imidazolium chloride in aqueous solution, *Oils and Fuels for Sustainable Development* pod redakcją Hupka J., Aranowski R., Jungnickel C. Tonderski A., ISBN 987-83-925754-7-4, 262 – 267, (2008).

9.5. Solubilizacja węglowodorów w roztworach micelarnych cieczy jonowych

W badaniach wpływu cieczy jonowych na solubilizację związków hydrofobowych w wodzie wykorzystano wybrane węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Właściwości zastosowanych węglowodorów przedstawiono w Tab. 25.

Tab. 25. Wybrane właściwości węglowodorów stosowanych w badaniach solubilizacji z wykorzystaniem ICJ [213]

Węglowódor	M [g/mol]	Rozpuszczalność w wodzie w 20°C [mg/dm ³]	Gęstość w 20°C [g/dm ³]
toluen	92,1	534,8	0,87
m-ksylen	106,2	160,0	0,86
dekan	142,4	0,052	0,73
dodekan	170,3	0,0037	0,75
tetradekan	198,4	0,0022	0,76

Na Rys. 46, Rys. 47 i Rys. 48 przedstawiono wyniki solubilizacji węglowodorów alifatycznych oraz aromatycznych w roztworach ICJ o określonej długości podstawnika alkilowego w kationie. W badaniach zastosowano roztwory ICJ o wzrastających stężeniach do stężenia pięciokrotnie przewyższającego KSM.

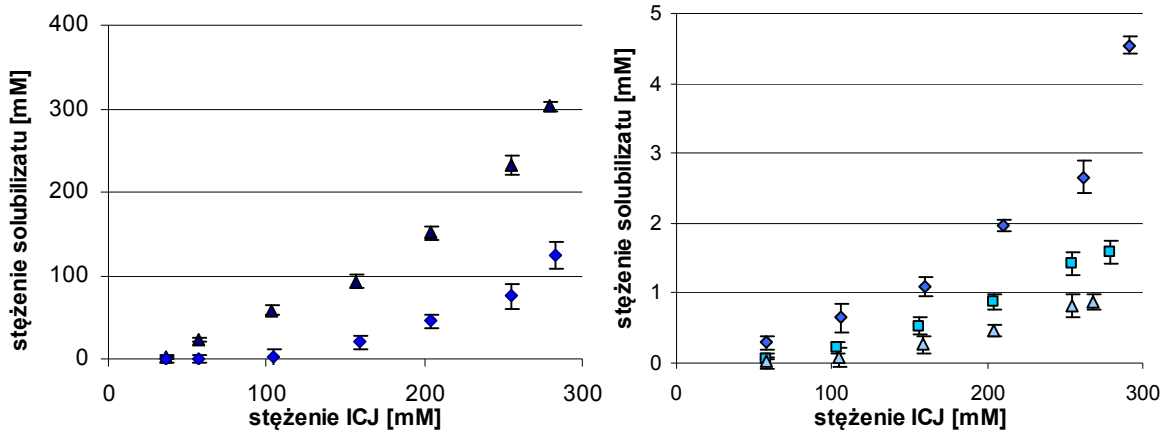
Zaobserwowano, że po przekroczeniu KSM następuje stopniowy wzrost stężenia solubilizatu w roztworze, który wynika z inkorporacji substratów w micelach. Zaobserwowano zbliżoną do liniowej zależność pomiędzy ilością solubilizatu, a stężeniem cieczy jonowej w roztworze. Porównując rozpuszczalność węglowodorów, zauważono, że poszczególne ICJ wykazują wyższą zdolność do rozpuszczania micelnego węglowodorów o krótszych łańcuchach. Wzrost masy molowej solubilizatu skutkuje obniżeniem zdolności do solubilizacji. Ponadto, zaobserwowano około 100 krotnie wyższą rozpuszczalność węglowodorów aromatycznych w porównaniu z alkanami.

Zdolność do solubilizacji węglowodorów alifatycznych i aromatycznych przez [DMIM][Cl] maleje w kolejności:

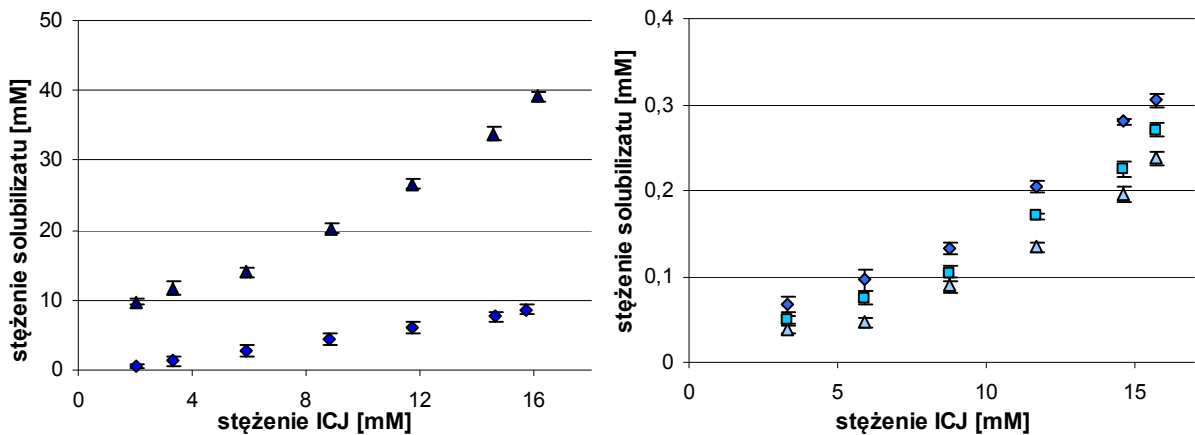
toluen > m-ksylen >> dekan > dodekan > tetradekan

Analogiczną zależność zaobserwowano dla ICJ o dłuższych podstawnikach alkilowych w kationie imidazoliowym, czyli [TDMIM][Cl] oraz [HDMIM][Cl]. Wyniki te są zgodne z rozpuszczalnością węglowodorów w wodzie, czyli ilość rozpuszczonego

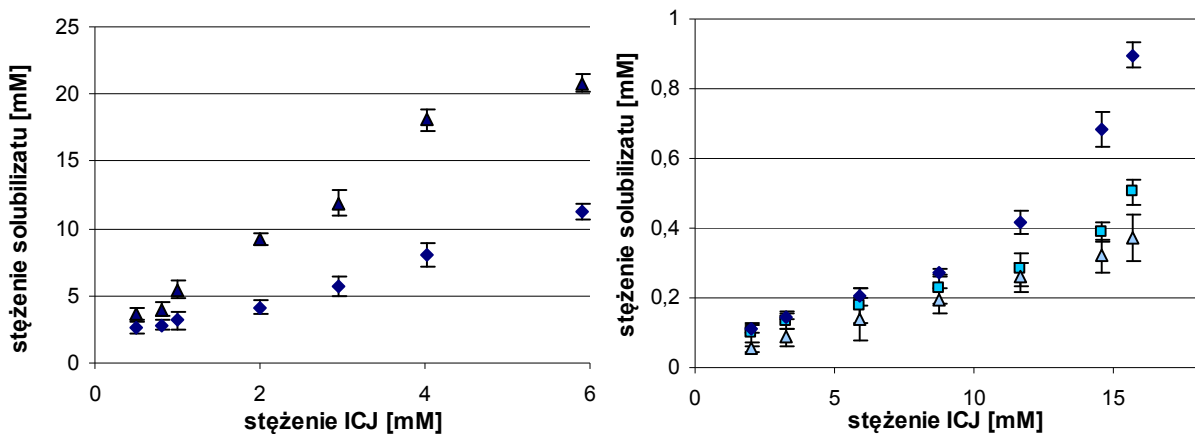
w roztworze micelnym związku hydrofobowego jest większa dla lepiej rozpuszczalnych substancji. W związku z powyższym oczekiwać można wyższej efektywności solubilizacji niższych węglowodorów.



Rys. 46. Rozpuszczalność węglowodorów w roztworach micelnarych [DMIM][Cl]:
▲ -toluen, ◆ - m-ksylen, ◆ - dekan, ■ - dodekan, ▲ - tetradekan



Rys. 47. Rozpuszczalność węglowodorów w roztworach micelnarych [TDMIM][Cl]:
▲ -toluen, ◆ - m-ksylen, ◆ - dekan, ■ - dodekan, ▲ - tetradekan



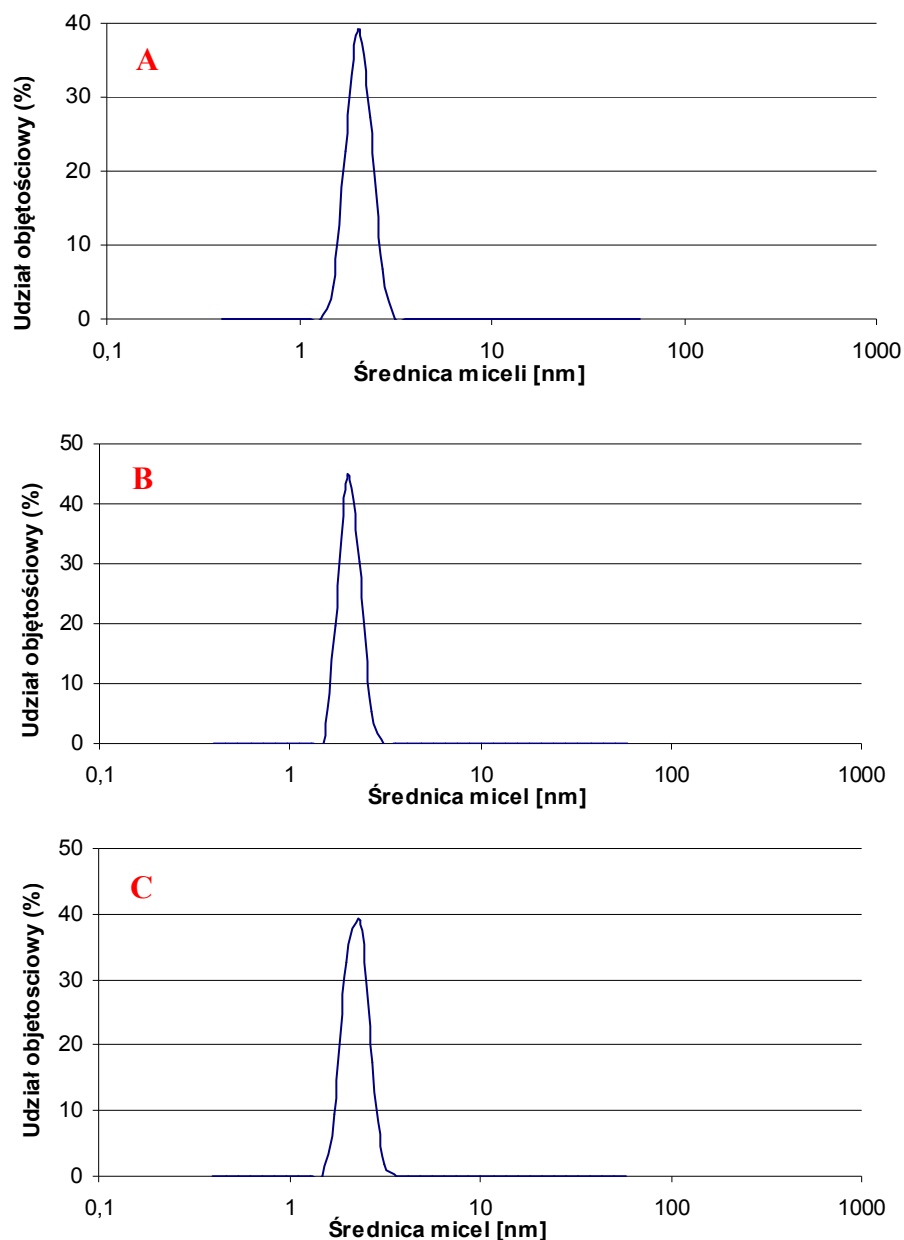
Rys. 48. Rozpuszczalność węglowodorów w roztworach micelnarych [HDMIM][Cl]:
▲ -toluen, ◆ - m-ksylen, ◆ - dekan, ■ - dodekan, ▲ - tetradekan

Zwrócono uwagę na fakt, że ICJ są zdolne do zwiększania rozpuszczalności związków o łańcuchach węglowodorowych dłuższych niż podstawnik alkilowy w kationie imidazoliowym. Przykładowo, [DMIM][Cl] wykazuje zdolność do zwiększania rozpuszczalności nie tylko dekanu, ale także dodekanu i tetradekanu. Wyższa efektywność solubilizacji związków aromatycznych w porównaniu z alifatycznymi prawdopodobnie wynika z powinowactwa cieczy jonowej do związku aromatycznego, które związane jest z obecnością pierścienia heterocyklicznego w strukturze ICJ i możliwych oddziaływań typu $\pi - \pi$. Analogiczną zależność zaobserwowali m.in. Cassol i współautorzy przeprowadzając doświadczenia ekstrakcyjne. Autorzy wykazali możliwość selektywnej separacji związków aromatycznych z mieszaniny z węglowodorami alifatycznymi stosując imidazoliowe cieczy jonowe [214].

W ramach badań podjęto także próbę określenia wpływu solubilizacji micelarnej na rozmiar micel i liczbę agregacji wybranych ICJ. Analizy DLS wykonano dla roztworów micelarnych zawierających dekan, tetradekan oraz toluen. Na Rys. 49 przedstawiono analizę rozkładu wielkości micel na przykładzie chlorku 1-metylo-3-tetradecyloimidazoliowego. Średnie wartości średnic agregatów zebrano w Tab. 26.

Zaobserwowano, że we wszystkich przypadkach inkorporacja węglowodoru skutkuje wzrostem średnic agregatów micelarnych. Agregaty micelarne zawierające węglowodory aromatyczne mają większe wymiary niż układy zawierające węglowodory alifatyczne. Obserwacje te są zgodne z wynikami dotyczącymi rozpuszczalności micelarnej i związane mogą być z większą rozpuszczalnością związków aromatycznych w porównaniu z alifatycznymi.

W przypadku węglowodorów alifatycznych zaobserwowano, że agregaty tworzone w układzie ICJ-woda-tetradekan są większe niż w układzie ICJ-woda-dekan, chociaż tetradekan wykazuje mniejszą rozpuszczalność niż krótszy alkan. Ponadto micelle, w których rozpuszczono węglowodory o łańcuchach węglowodorowych dłuższych niż podstawnik alkilowy w kationie, charakteryzują się szerszą podstawą piku. Wydłużenie podstawnika alkilowego powoduje zwiększenie udziału objętościowego micel w obszarze o największej liczbie micel, jak również węższą dystrybucją micel (węższe i wyższe piki).

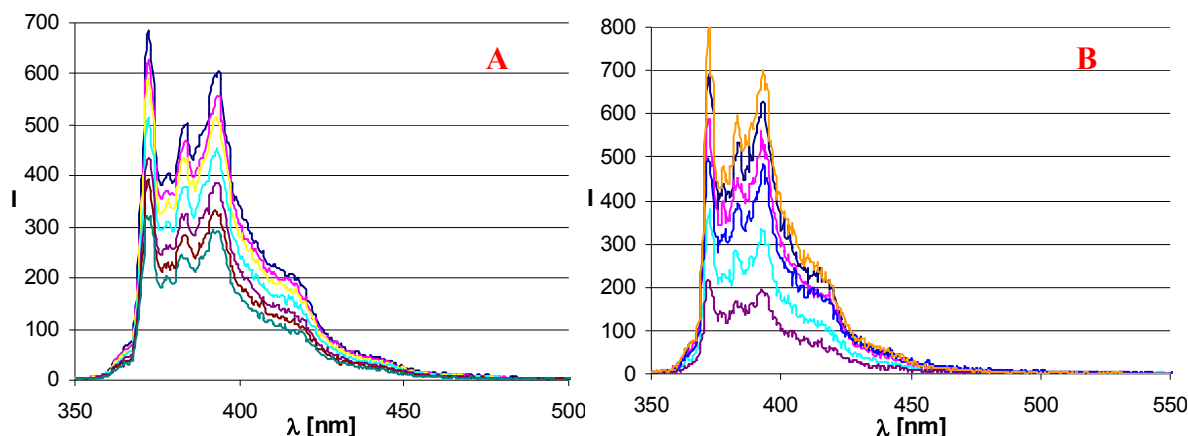


Rys. 49. Objętościowy rozkład wielkości micel na przykładzie chlorku 1-metylo-3-tetradecyloimidazoliowego: A –dekan, B – tetradekan. C –toluen

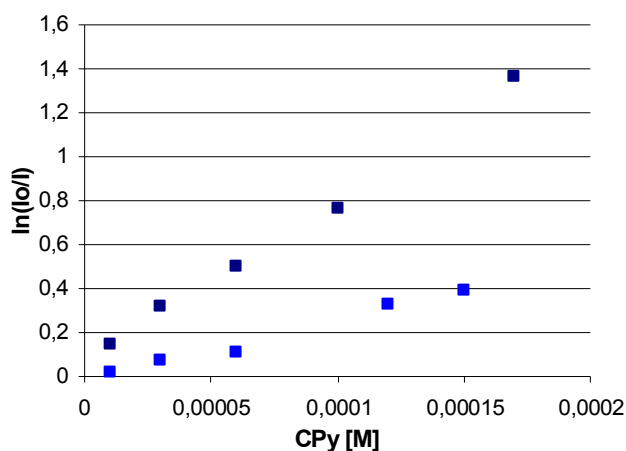
Tab. 26. Średnie wartości średnic micel chlorków 1-alkilo-3-metyloamoniowych w wodzie po solubilizacji węglowodorów [nm]

Związek	dekan	tetradekan	toluen
[OMIM][Cl]	1,41 ± 0,1	1,49 ± 0,2	1,7 ± 0,2
[DMIM][Cl]	1,47 ± 0,2	1,53 ± 0,3	1,8 ± 0,2
[TDMIM][Cl]	2,03 ± 0,3	2,08 ± 0,6	2,1 ± 0,3
[HDMIM][Cl]	1,53 ± 0,7	2,2 ± 0,4	2,2 ± 0,3

Wyznaczono także wpływ solubilizacji toluenu na liczbę agregacji dwóch ICJ – [TDMIM][Cl] oraz [HDMIM][Cl]. Na Rys. 50 umieszczono widma fluorescencyjne przedstawiające zależność intensywności fluorescencji pirenu od stężenia wygaszacza Q, natomiast na Rys. 51 logarytmiczną zależność intensywności fluorescencji pirenu (I_0/I) od stężenia wygaszacza w próbce.



Rys. 50. Wpływ stężenia wygaszacza na fluorescencję pirenu w roztworze: A - [TDMIM][Cl]-woda-toluen oraz B – [HDMIM][Cl]-woda-toluen



Rys. 51. Logarytmiczna zależność spadku intensywności fluorescencji pirenu od stężenia wygaszacza: (■) – [TDMIM][Cl], (■) – [HDMIM][Cl]

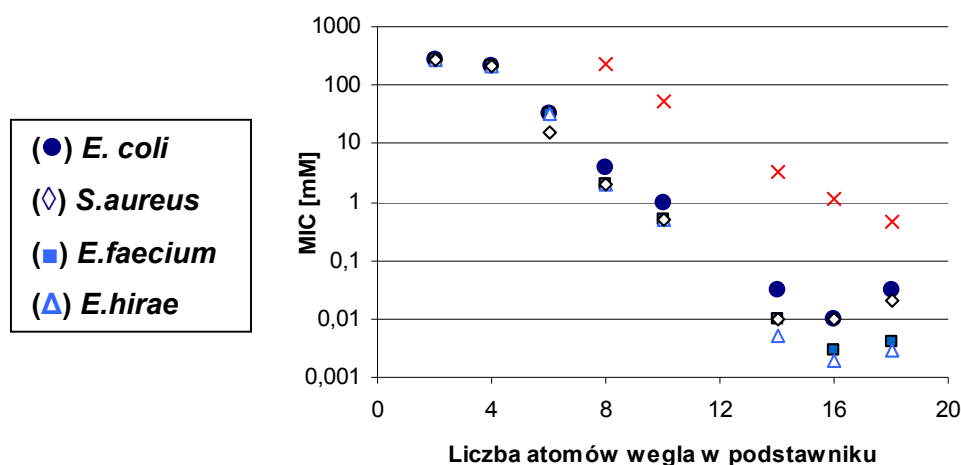
Wyniki wskazują, że rozpuszczalność micelarna skutkuje zwiększeniem średniej liczby cząsteczek tworzących micelę. Dla [TDMIM][Cl] zaobserwowano wzrost N_{agg} z 60 do 76 (± 3), natomiast w przypadku [HDMIM][Cl] z 81 do 90 (± 3). Spostrzeżenia te są zgodne z obserwacjami wynikającymi z analiz rozkładu wielkości micel.

Podsumowując, zaobserwowano zdolność wybranych pochodnych imidazoliowych o różnej długości podstawnika alkilowego do solubilizacji alifatycznych oraz aromatycznych węglowodorów. Ilość rozpuszczonego w układzie węglowodoru rośnie wraz ze wzrostem stężenia cieczy jonowej w roztworze i jest odwrotnie proporcjonalna do masy molowej solubilizatu. Zaobserwowano także, że cieczy jonowe wykazują większą zdolność do rozpuszczania węglowodorów aromatycznych niż związków alifatycznych. Inkorporacja węglowodoru skutkuje wzrostem średnic agregatów micelarnych, jak również liczby agregacji.

9.6. Aktywność biologiczna

Biologiczną aktywność imidazoliowych cieczy jonowych wyznaczano stosując bakterie Gram-dodatnie (G+), Gram-ujemne (G-) oraz grzyby. W Tab. 27 i Tab. 28 przedstawiono średnie wartości MIC otrzymane dla zastosowanych drobnoustrojów. Wszystkie poddane badaniom ICJ wykazują aktywność przeciwbakteryjną i przeciwgrzybową wobec wszystkich zastosowanych w testach drobnoustrojów.

Wyniki pokazują, że krótkołańcuchowe sole wykazują słabą aktywność biostatyczną w porównaniu ze związkami długołańcuchowymi. Zaobserwowano wpływ długości łańcucha węglowodorowego w kationie imidazoliowym na aktywność biologiczną ICJ wobec bakterii i grzybów. Zależność pomiędzy wyznaczonymi wartościami MIC a liczbą atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu przedstawiono na Rys. 52 i Rys. 53. Na wykresie zaznaczono także wartości KSM. Wydłużanie podstawnika alkilowego skutkuje obniżeniem wartości MIC, czyli wraz ze wzrostem hydrofobowości ICJ wzrasta także ich aktywność biologiczna.



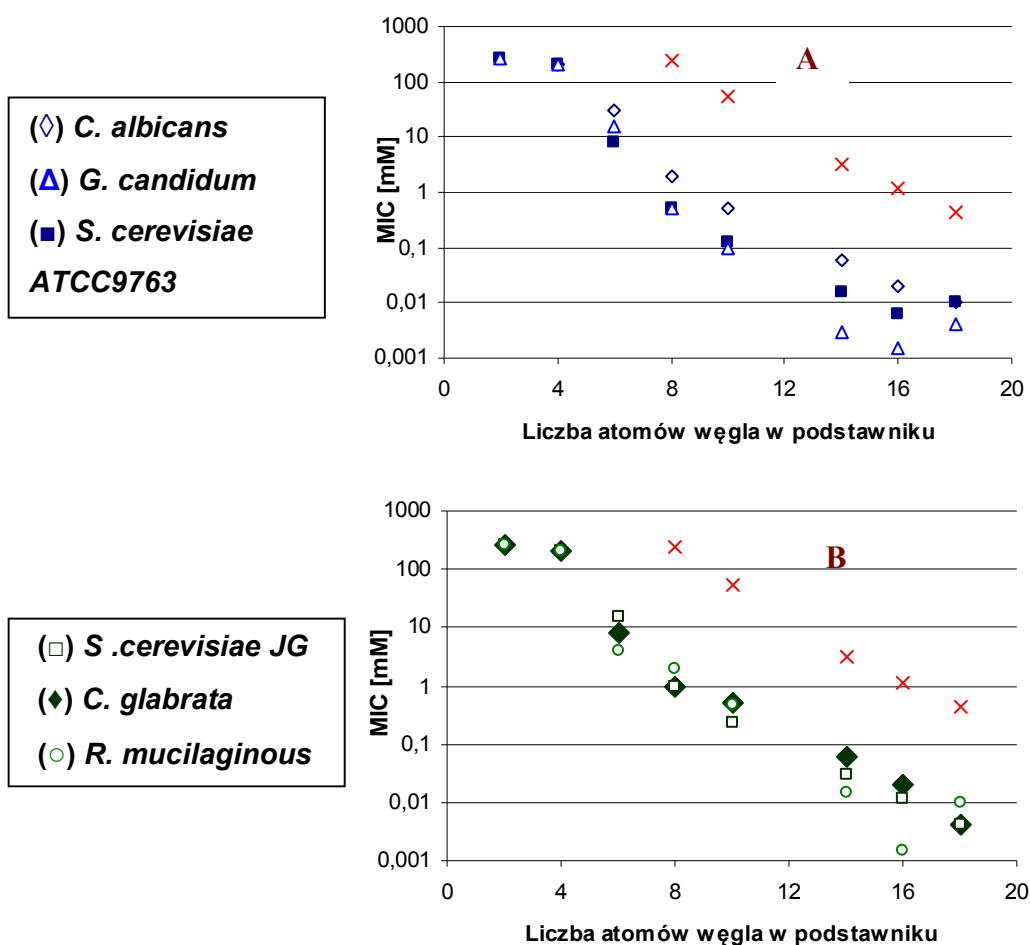
Rys. 52. Zależność pomiędzy aktywnością przeciwbakteryjną cieczy jonowych z grupy chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych a długością łańcucha alkilowego w imidazoliowym kationie, na wykresie zaznaczono także wartości KSM (X)

Tab. 27. Aktywność przeciwbakteryjna imidazoliowych cieczy jonowych wyznaczona jako MIC [mM]

Związek	Bakterie Gram-ujemne	Bakterie Gram-dodatnie		
	<i>Escherichia coli</i> ATCC 10231	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 9763	<i>Enterococcus faecium</i> ATCC 6057	<i>Enterococcus hirae</i> ATCC 10541
[BIM]	14,7	21,9	58,4	58,4
[EMIM][Cl]	261,8	261,8	261,8	261,8
[BMIM][Cl]	207,5	207,5	207,5	207,5
[HMIM][Cl]	31,5	15,6	31,2	31,2
[OMIM][Cl]	4,0	2,0	2,0	2,0
[DMIM][Cl]	1,0	0,5	0,5	0,5
[TDMIM][Cl]	0,03	0,01	0,01	0,001
[HDMIM][Cl]	0,01	0,01	0,003	0,003
[ODMIM][Cl]	0,03	0,02	0,004	0,002
[Na][BF ₄]	31,0	15,3	15,3	7,7
[EMIM][BF ₄]	31,8	30,6	61,2	15,3
[BMIM][BF ₄]	15,7	15,7	15,6	15,6
[HMIM][BF ₄]	7,8	7,8	7,8	3,9
[OMIM][BF ₄]	4,4	2,1	3,9	3,9
[DMIM][BF ₄]	2,1	0,8	0,5	0,8
[Na][MeSO ₄]	15,6	11,6	15,5	15,5
[EMIM][MeSO ₄]	267,5	267,5	267,5	267,5
[BMIM][MeSO ₄]	123,6	62,5	62,5	62,5
[BMIM][Tf ₂ N]	2,0	>2,0	0,5	0,5
[Na][TFMS]	217,1	>217,1	212,8	212,8
[BMIM][TFMS]	62,6	62,5	31,2	62,5
[OMIM][TFMS]	3,8	1,9	1,5	1,5
[Na][OctSO ₄]	14,6	7,2	7,2	7,2
[EMIM][OctSO ₄]	30,1	22,3	29,8	14,9
[BMIM][OctSO ₄]	31,3	11,5	15,7	15,7
[OMIM][OctSO ₄]	4,0	2,0	1,0	2,0
[BMIM][pTs]	250,0	125,0	125,0	125,0

Seria długołańcuchowych soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych to najsilniej działające biocydy spośród związków poddanych badaniu. Silny bakterio- i grzybobójczy efekt zaobserwowano dla chlorków zawierających od 8 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym imidazoliowego kationu. Z Rys. 52 i Rys. 53 można wnioskować, że zależność MIC od liczby atomów węgla w podstawniku węglowodorowym ICJ posiadających stały anion [Cl] ma kształt, który można opisać równaniem paraboli. Wyniki wskazują na fakt, że zależność pomiędzy wzrastającą aktywnością biologiczną a wydłużaniem łańcucha węglowodorowego nie jest spełniona dla homologów o bardzo długich łańcuchach alkilowych w kationie, czyli

dla pewnych długości łańcucha alkilowego biostatyczna skuteczność nie może dalej wzrastać. To zjawisko opisane zostało w literaturze naukowej jako efekt „cut-off”.



Rys. 53. Zależność pomiędzy aktywnością przeciwwgrzybową cieczy jonowych z grupy chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych a długością łańcucha alkilowego w imidazoliowym kationie, na wykresie zaznaczono także wartości KSM (X)

Najwyższą aktywność przeciwwgrzybową i przeciwbakteryjną zaobserwowano dla związków o 16 lub 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym. Stała lokalizacja minimum dla różnych szczepów mikroorganizmów ułatwia selekcję biocydu dla danej aplikacji w związku z tym, że tylko jeden homolog wykazuje najwyższą aktywność przy najniższym stężeniu.

Zjawisko „cut-off” opisane zostało w literaturze naukowej w odniesieniu do aktywności biologicznej różnych długołańcuchowych cząsteczek o właściwościach amfifilowych [209-210][215-216], także ICJ. Przykładowo, efekt ten zaobserwowano dla ICJ w kilku układach badawczych: dla bakterii G- *Vibrio fischeri* toksyczność malała dla [DDMIM][Cl] i [TDMIM][Cl], dla glonów *Scenedesmus vacuolatus* efekt „cut-off” występuje dla związków zawierających od 10 do 12 atomów węgla, a dla

glonów *Selenastrum capricornutum* od 12 to 16 atomów węgla w podstawniku alkilowym [207, 212].

Minima zaobserwowane zostały także przez Pernaka i współautorów w testach aktywności przeciwbakteryjnej imidazoliowych ICJ posiadających grupę alkoksylową w kationie i aniony [Cl], [BF₄] oraz [PF₆] [212, 217]. Minima nie zostały zaobserwowane dla grzybów przez wyżej wymieniony zespół badawczy, prawdopodobnie w związku z zastosowaniem związków zawierających do 14 atomów węgla w podstawniku alkilowym. Nie można jednoznacznie założyć, że w przypadku *C. albicans*, *S. cerevisiae* i *C. glabrata* minima nie występują. Efekt „cut-off” może występować dla związków o dłuższych łańcuchach alkilowych (> 14 atomów węgla), które nie były poddane badaniu [218]. Podobne wyniki Pernak i współautorzy otrzymali dla mleczanów alkoksylimidazoliowych [215].

Efekt “cut-off” interpretowano w oparciu o zmianę rozpuszczalności związku, ograniczenie zaburzenia struktury błony komórkowej lub aspekty kinetyczne [88, 104-105, 219]. Zaproponowano, że wraz ze wzrostem długości podstawnika węglowodorowego rozpuszczalność w fazie olejowej wzrasta szybciej niż następuje zmiana wartości współczynnika podziału olej/woda $K_{o/w}$. W konsekwencji dla długołańcuchowych związków, podział jest ograniczony, a stężenie staje się niewystarczającym czynnikiem by mieć znaczący wpływ na błonę komórkową [207, 217, 220]. Według innych autorów, długie łańcuchy imitują składniki błony lipidowej, co skutkuje ograniczeniem zniszczenia błon w porównaniu ze związkami o krótszych łańcuchach [88]. Zagadnienia kinetyczne dotyczą efektu sterycznego jaki wywierają związki o większych rozmiarach lub tworzących agregaty, a w konsekwencji ograniczonej szybkości dyfuzji do powierzchni komórki [221].

W przypadku związków powierzchniowo-czynnych, proces micelizacji został zaproponowany jako wytłumaczenie zjawiska „cut-off” dla aktywności biologicznej. Zgodnie z tą hipotezą tendencja związków do ulegania agregacji dominuje nad transportem do powierzchni komórki obniżając stężenie związków w miejscu działania. Ponadto, wielkość micelarnych agregatów może ograniczać szybkość dyfuzji do powierzchni błony komórkowej oraz zdolność permeabilizacji. To wyjaśnienie może być prawdziwe wówczas, gdy liniowa zależność KSM od n przecina zależność MIC = f(n) w punkcie „cut-off”, co przedstawiła w swojej pracy Birnie analizując przeciwdrobnoustrojową aktywność [207].

Tab. 28. Aktywność przeciwgrzybowa imidazoliowych cieczy jonowych wyznaczona jako MIC [mM]

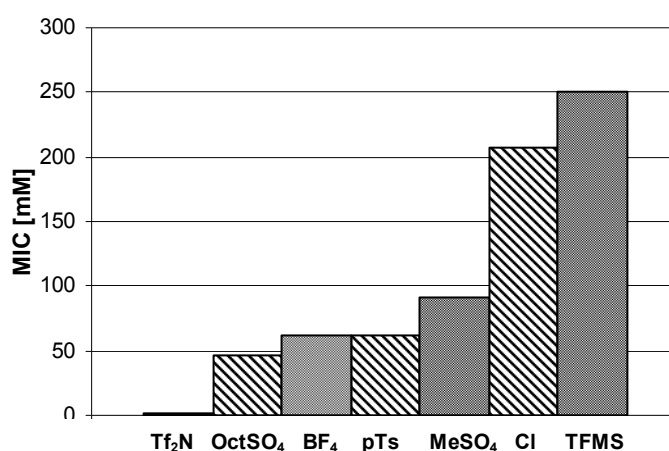
Ciecz jonowa	Drożdże						Grzyby	
	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	<i>Candida glabrata</i> DSM 11226	<i>Candida tropicalis</i> KKP 334	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ATCC 9763	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> JG	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> JG CDR1	<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	<i>Geotrichum candidum</i>
[MIM]	66	66	66	33	66	66	66	66
[BIM]	11	14,7	14,7	14,7	11	11	14,6	14,6
[EMIM][Cl]	>261,8	261,8	261,8	261,8	261,8	261,8	261,8	261,8
[BMIM][Cl]	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5
[HMIM][Cl]	31,2	7,8	15,6	7,8	15,6	15,6	4	15,6
[OMIM][Cl]	2	1	2	0,5	0,5	1	2	0,5
[DMIM][Cl]	0,5	0,5	0,5	0,2	0,1	0,5	0,5	0,1
[TDMIM][Cl]	0,06	0,06	0,2	0,03	0,03	0,06	0,015	0,003
[HDMIM][Cl]	0,02	0,02	0,12	0,02	0,02	0,02	0,0015	0,0015
[ODMIM][Cl]	0,01	0,004	0,004	0,01	0,004	0,004	0,01	0,004
[Na][BF ₄]	24,6	123,8	61,9	31	15,5	31	7,7	23
[EMIM][BF ₄]	49,3	247,5	124	61,9	31	31	7,7	45,9
[BMIM][BF ₄]	62,5	125	62,5	31,2	31,2	31,2	15,6	15,63
[HMIM][BF ₄]	31,4	15,7	31,4	15,7	15,7	15,7	7,8	7,8
[OMIM][BF ₄]	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	1,6	4,3
[DMIM][BF ₄]	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	1,6	3,2
[Na][MeSO ₄]	61,8	61,8	61,8	61,8	15,6	7,8	5,8	77,3
[EMIM][MeSO ₄]	>267,5	>267,5	>267,5	>267,5	>267,5	>267,5	267,5	>267,5
[BMIM][MeSO ₄]	>92	>92	>92	46	46	46	62,5	62,5
[BMIM][Tf ₂ N]	>2	>2	>2	1,3	>2	>2	>2	>2
[Na][TFMS]	>217,1	217,1	>217,1	>217,1	217,1	217,1	80,9	212,8
[BMIM][TFMS]	250	62,5	125	62,5	62,5	62,5	62,5	125
[OMIM][TFMS]	11,4	15,2	11,4	15,2	7,6	7,6	15,1	15,1
[Na][OctSO ₄]	58,3	16,3	28,9	58,3	7,2	7,2	3,6	28,9

Część doświadczalna

Ciecz jonowa	Drożdże						Grzyby	
	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	<i>Candida glabrata</i> DSM 11226	<i>Candida tropicalis</i> KKP 334	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ATCC 9763	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> JG	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> JG CDR1	<i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	<i>Geotrichum candidum</i>
[EMIM][OctSO ₄]	60,2	30	45,2	30	22,4	30	22,3	29,7
[BMIM][OctSO ₄]	62,5	62,5	31,2	31,2	15,7	15,7	15,7	15,7
[OMIM][OctSO ₄]	1	1	1	1	1	1	1	0,5
[BMIM][pTs]	62,5	125	125	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5

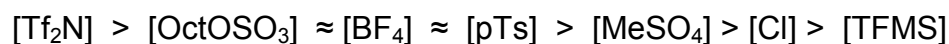
Jednakże w przypadku ICJ zastosowanych w badaniach takie przecięcie nie zostało zaobserwowane (Rys. 52 i Rys. 53). Może to oznaczać, że adsorpcja ICJ na granicy powietrze/woda ogranicza dyfuzję cząsteczek do błony komórkowej a w konsekwencji przepuszczalność błony komórkowej. Co więcej, w związku z tym, że wartości MIC występują poniżej KSM wyznaczonych dla imidazoliowych soli można wnioskować, że to monomery lub pre-micelarne kompleksy, a nie micelarne agregaty oddziałują z powierzchnią komórki. Stąd, micelizacją nie można tłumaczyć zjawiska „cut-off” w przypadku ICJ będących przedmiotem badań. Zależność toksyczności i KSM zaprezentowana została także m. in. przez Ahlström i współautorów, którzy przypisali to zjawisko tworzeniu pre-micelarnych kompleksów czwartorzędowych soli amoniowych ze składnikami błony komórkowej [90, 222].

Krótkołańcuchowe sole imidazoliowe typu [EMIM] i [BMIM] posiadające anion chlorkowy wykazują słabą skuteczność biostatyczną. Wymiana anionu [Cl] na inne aniony skutkuje eskalacją właściwości przeciwbakteryjnych oraz przeciwgrzybowych tych dwóch kationów. Przykładowy wpływ rodzaju anionu na właściwości grzybostatyczne pochodnych o kationie [BMIM] przedstawiono na Rys. 54.



Rys. 54. Przykładowe aktywności grzybostatyczne pochodnych imidazoliowych o kationie [BMIM] i różnych anionach wyznaczone dla *C. albicans*

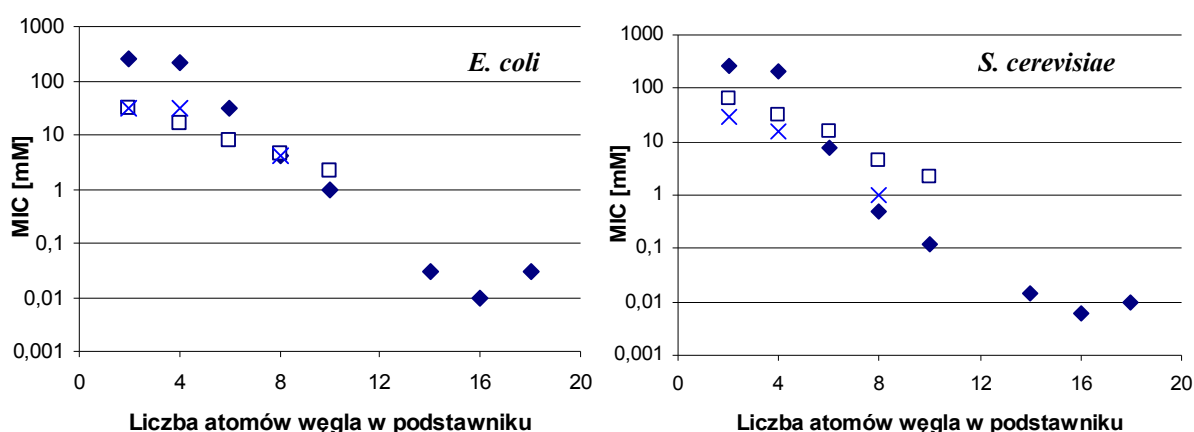
Aktywność przeciwgrzybową wobec *C. albicans* opisać można następującą kolejnością:



Według Pernaka i współautorów aniony typu ([Cl], [BF₄] i [PF₆]) nie wykazują praktycznie żadnego wpływu na aktywność biologiczną pochodnych o kationie 1-alkoksy-3-metyloimidazoliowym. Jednakże duży zakres anionów zastosowanych w doświadczeniach własnych pokazuje, że zarówno kation jak i rodzaj anionu mogą

mieć wpływ na zdolność hamowania wzrostu drobnoustrojów (Rys. 54). Należy jednak zaznaczyć, że wpływ struktury kationu jest wiodący, a anionu znacznie mniejszy. Dla związków o 6 i większej liczbie atomów węgla w podstawniku kationu oraz różnych anionach, różnice w aktywności biostatycznej są mniejsze.

Na podstawie wyników można wnioskować, że zmiana anionu soli imidazoliowych wywołuje słabszy efekt biostatyczny, co oznacza że skuteczność działania biocydu zależy głównie od długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym (Rys. 55).



Rys. 55. Wpływ rodzaju anionu i długości podstawnika alkilowego w kationie na aktywność przeciwbakteryjną na przykładzie *E. coli* i przeciwgrzybową na przykładzie *S. cerevisiae*: (♦) Cl, (□) BF₄, (X) OctSO₄

Analiza różnicowa wartości MIC wyznaczonych dla związków o różnych anionach i zmiennej liczbie atomów węgla w kationie także potwierdza ten wniosek. Przykładowo wprowadzenie siedmiu atomów węgla w łańcuchu alkilowym anionu ([MeSO₄] → [OctSO₄]) powoduje cztero-sześciokrotny wzrost wartości MIC (w przypadku kationu [EMIM] i [BMIM]). Dla porównania, wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie o sześć atomów węgla ([EMIM] → [OMIM]) skutkuje piętnastokrotnym wzrostem MIC dla związków o anionie [OctSO₄] i aż stu trzydziestokrotnym w przypadku [Cl] stosując *C. albicans* jako przykład.

Na podstawie wyników wnioskować można także, że skuteczność przeciwdrobnoustrojowa cieczy jonowych wynika z obecności dodatniego ładunku na atomie azotu w pierścieniu imidazoliowym i jego powinowactwa do powierzchni komórki. Ponadto, wyższą aktywność biostatyczną wykazują związki posiadające niewielki anion typu [Cl], gdyż w przypadku dużych, przestrzennych anionów zawada steryczna może ograniczać transport do miejsca działania.

Zaobserwowano także różnice w aktywności biostatycznej pomiędzy bakteriami Gram-dodatnimi i Gram-ujemnymi oraz grzybami. Te różnice pokazują, że zdolność ICJ do hamowania wzrostu komórek drobnoustrojów zależy nie tylko od struktury cząsteczki, ale także od budowy błony komórkowej. Zgodnie z literaturą, oddziaływania pomiędzy drobnoustrojem a cząsteczkami biocydu zależą od fizykochemicznej charakterystyki czynnika chemicznego, morfologii komórki oraz fizjologicznego stanu mikroorganizmu. Czwartorzędowe sole amoniowe adsorbują się na powierzchni drobnoustroju, dezorganizują ścianę komórkową, penetrują/przedostają się przez nią i w konsekwencji reagują z membraną cytoplazmatyczną. Większość z nich działa na zasadzie permeabilizacji błony drobnoustrojów poprzez wiązanie się ze składnikami błon komórkowych i destabilizację struktury dwuwarstwy lipidowej. Ponadto, gdy kationowy związek powierzchniowo czynny dostanie się do cytoplazmy, może oddziaływać z obdarzonymi ujemnym ładunkiem biopolimerami, takimi jak DNA i RNA i zmieniać ich złożoną strukturę. Podobny mechanizm można zaproponować dla cieczy jonowych [212].

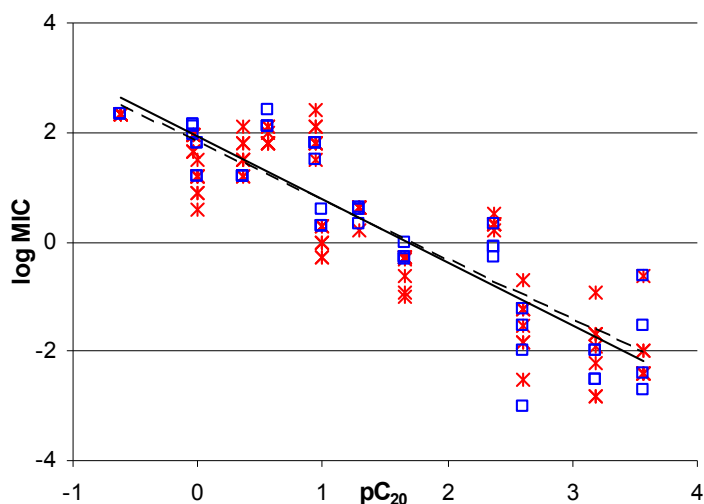
Zaobserwowano, że bakterie G- są bardziej odporne na działanie ICJ niż bakterie G+. Może być to związane z różnicami w budowie błony i ściany komórkowej pomiędzy szczepami bakterii. Ściana komórkowa bakterii Gram-ujemnych jest otoczona przez dodatkową zewnętrzną, liposacharydową membranę, która stanowi dodatkową barierę ograniczającą przedostawanie się do wnętrza komórki wielu czynników chemicznych. Jej obecnością tłumaczy się zwiększoną odporność bakterii Gram-ujemnych na destrukcyjne działanie soli amoniowych i można tłumaczyć też wyższą odporność bakterii G- na ICJ.

Grzyby z kolei, są bardziej odporne na inhibujące działanie ICJ niż bakterie. Taka sama zależność otrzymana została przez Vieira dla czwartorzędowych soli amoniowych. Te różnice także potwierdzają wniosek, że aktywność ICJ nie zależy tylko od budowy związku chemicznego, ale także struktury błony komórkowej.

W wielu dotychczasowych publikacjach przedstawiono zależność pomiędzy hydrofobowością kationu a toksycznością ICJ. Hydrofobowość ICJ stosowana była jako narzędzie do oszacowania potencjału oddziaływania związku z błoną komórkową. Jednakże hydrofobowość nie jest najważniejszym czynnikiem opisującym działanie związków o aktywności powierzchniowej. Stąd próba

przypisania aktywności przeciwdrobnoustrojowej ICJ ich zdolności do adsorpcji na granicy faz oraz agregacji w roztworach daje bardziej dogłębny obraz.

Na Rys. 56 zaprezentowano zależność pomiędzy aktywnością przeciwdrobnoustrojową a parametrem opisującym zdolność adsorpcyjną/aktywność powierzchniową - pC_{20} soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych.



Rys. 56. Wykres porównawczy przedstawiający zależność log MIC od pC_{20} dla bakterii (□) i grzybów (*)

Parametr pC_{20} został wybrany ze względu na fakt, że nie wszystkie poddane analizie sole tworzą agregaty micelarne, natomiast wszystkie wykazują zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego. Zauważono, że ze wzrostem pC_{20} danego związku maleje wartość MIC. Wyniki przedstawiają silną zależność pomiędzy aktywnością przeciwdrobnoustrojową a aktywnością powierzchniową ICJ o współczynnikach determinacji R^2 równych 0,80 dla bakterii oraz 0,84 dla grzybów. Zależność ilościowa pomiędzy wartościami MIC a KSM została wcześniej zaprezentowana przez Pernaka i współautorów dla chlorków 1-alkilo-3-alkilometyloimidazoliowych [88].

Podsumowując, sole imidazoliowe wykazują aktywność biologiczną wobec bakterii i grzybów. Porównanie struktury i aktywności wykazało silną zależność pomiędzy aktywnością biostatyczną, analizowaną jako MIC, a strukturą cieczy jonowej. Krótkołańcuchowe sole imidazoliowe wykazują słabą skuteczność biostatyczną, podczas gdy wydłużanie podstawnika alkilowego skutkuje znacznym, obniżeniem wartości MIC. Najwyższą aktywność przeciwgrzybową i przeciwbakteryjną zaobserwowano dla związków o 16 lub 18 atomów węgla

w podstawniku alkilowym. Wymiana anionu [Cl] na inne aniony skutkuje eskalacją właściwości przeciwbakteryjnych oraz przeciwgrzybowych krótkołańcuchowych kationów.

Zaprezentowana zależność pomiędzy aktywnością biologiczną (MIC) a aktywnością powierzchniową (pC_{20}) soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych wskazuje na fakt, że mechanizm działania przeciwdrobnoustrojowego ICJ związany jest z aktywnością powierzchniową związku. Stąd, zjawiska powierzchniowe odgrywają ważną rolę w procesie biodegradacji poprzez wpływanie na dostępność i powinowactwo do powierzchni komórki oraz przestrzeni międzykomórkowej. Dalsze badania oddziaływania cieczy jonowych z powierzchnią komórki drobnoustroju są konieczne do wyjaśnienia mechanizmu działania cieczy jonowych.

Wyniki zaprezentowane powyżej opublikowane zostały w czasopiśmie z listy filadelfijskiej:

- Łuczak J., Jungnickel C., Łącka I., Stolte S., Hupka J., Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methyl imidazolium derivatives, *Green Chemistry*, 12, 593 – 601, (2010).

9.7. Znaczenie wyników badań i możliwość praktycznego zastosowania

- *Aspekty środowiskowe*

Imidazoliowe cieczy jonowe mogą stwarzać problemy natury środowiskowej wynikające ze stabilności chemicznej. Źródłami zanieczyszczeń mogą być nie tylko technologie wykorzystujące te związki, ale także zakłady je syntezujące. Ciecze jonowe trafiające do środowiska stanowią dla niego zagrożenie wynikające z właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej.

Powyższa praca doktorska ma charakter poznawczy. W ramach wykonywania pracy przedstawiłam zachowanie się imidazoliowych cieczy jonowych w środowisku wodnym w odniesieniu do zdolności agregacji. Zdolność ta ma przede wszystkim konsekwencje środowiskowe, a mianowicie wpływa na szybkość rozprzestrzeniania się cieczy jonowych w środowisku. W większości przypadków występowanie agregacji będzie skutkowało ułatwieniem rozprzestrzeniania się w środowisku wodnym przez adwekcję.

Badania aktywności powierzchniowej cieczy jonowych wykazały, że wszystkie poddane analizie związki gromadzą się na powierzchni wody i obniżają napięcie

powierzchniowe roztworów. Konsekwencją występowania imidazoliowych cieczy jonowych na powierzchni wody i ścieków będzie ograniczenie przenikania tlenu, a tym samym zahamowaniem rozwoju drobnoustrojów stanowiących osad czynny, jak również drobnoustrojów i organizmów wyższych występujących w wodach powierzchniowych.

W dysertacji wykazano, że długołańcuchowe pochodne imidazoliowe wykazują zdolność do solubilizacji związków hydrofobowych. Obniżanie napięcia powierzchniowego wody, solubilizacja oraz emulgowanie związków będzie ułatwiać przedostawanie się antropogenicznych, toksycznych związków chemicznych, np. węglowodorów aromatycznych i alifatycznych do środowiska wodnego. Zdolność do zwiększania rozpuszczalności zależy od struktury ICJ, związki o dłuższych podstawnikach (niższym KSM) tworzące większe agregaty micelarne charakteryzują się wyższą zdolnością do solubilizacji substancji hydrofobowych.

Wykazana w pracy aktywność biologiczna, z kolei, będzie skutkować hamowaniem wzrostu i rozwoju drobnoustrojów, a w konsekwencji wpływać na biodegradację ICJ obecnych w ściekach oraz wodach. Silniejszy wpływ wywierają związki posiadające długie podstawniki alkilowe w kationie.

- *Procesy technologiczne*

Długołańcuchowe cieczy jonowe mogą znaleźć zastosowanie jako kationowe związki powierzchniowo-czynne w wielu procesach przemysłowych, szczególnie tam, gdzie wymagane jest rozwinięcie i modyfikacja powierzchni międzyfazowej, lub stabilność układów koloidalnych. Przykładowo, Guerrero-Sanchez i współautorzy przedstawili wyniki badań dotyczących zastosowania wodnych roztworów ICJ z grupy $[C_nMIM][Cl]$ jako stabilizatorów zawiesiny w syntezie i kontroli rozmiaru usieciowanych cząstek dyspersji polimerowej w reakcji polimeryzacji suspensyjnej [221]. Zwrócono uwagę na łatwość separacji polimeru z mieszaniny reakcyjnej (roztwór wodny) oraz możliwość wielokrotnego stosowania roztworów ICJ do syntezy.

Imidazoliowe cieczy jonowe łączą właściwości katalityczne, aktywność powierzchniową i możliwość tworzenia agregatów zdyspergowanych w rozpuszczalniku, a w konsekwencji łączenie reagentów o różnej naturze (hydrofilowej i hydrofobowej) w homogeniczny roztwór. W związku z tym układy zawierające ICJ mogą być wykorzystane w katalizie micelarnej.

Zrozumienie zachowania się ICJ w środowisku wodnym, rozkładu wielkości agregatów umożliwia kontrolę przebiegu procesów technologicznych wykorzystujących te związki w zakresie szybkości filtracji, właściwości związanych z przepływem oraz zdolności rozpuszczania innych związków.

Temperatura Kraffta ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ determinuje minimalną temperaturę zastosowania ICJ jako związku powierzchniowo-czynnego., poniżej której związek będzie się wytrącał z roztworu.

W dysertacji wykazano także, że długołańcuchowe sole imidazoliowe łączą właściwości powierzchniowe z działaniem biostatycznym. Właściwości te mogą umożliwić otrzymywanie produktów, których działanie będzie polegało na ochronie różnych powierzchni przed zanieczyszczeniem biologicznym. Imidazoliowe ciecze jonowe zwłaszcza długołańcuchowe, mogą znaleźć zastosowanie w związku z szerokim spektrum aktywności przecidrobnoustrojowej w środkach do dezynfekcji powierzchni, konserwacji drewna i papieru. Badania w tym zakresie prowadzone są m.in. przez zespół prof. Pernaka. Z kolei słabe właściwości biobójcze krótkołańcuchowych ICJ, umożliwiają zastosowanie tych cieczy jako mediów w procesach biokatalitycznych.

W związku z niekorzystnym wpływem cieczy jonowych na środowisko wynikającym z właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych, istotnym jest opracowanie skutecznych metod odzysku i usuwania cieczy jonowych ze ścieków. Dotychczas nie opracowano metody odzysku cieczy jonowych z roztworów. Przeprowadzone badania stanowią podstawę i mogą być wykorzystane do opracowania nowych rozwiązań technologicznych usuwania i regeneracji ICJ, np. za pomocą technik membranowych. Wyniki badań dotyczących możliwości tworzenia agregatów micelarnych, ich rozmiarów stanowią podstawę do opracowania techniki odzysku cieczy jonowych w procesie nanofiltracji.

9.8. Ocena statystyczna wyników

- **Test Q-Dixona**

Do odrzucania wyników obarczonych błędem grubym zastosowano test statystyczny Q-Dixona. Wyniki oznaczeń uporządkowano w ciąg rosnący i na ich podstawie wyznaczano parametry Q_A i Q_B wykorzystując zależności (9.7)

$$\text{przy } 3-7 \text{ danych } Q_A = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}, \quad Q_B = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad (9.7)$$

Obliczone wartości Q_A i Q_B porównywano z odpowiednią wartością krytyczną Q_{kr} odczytaną z Tab. 29. Jeżeli obliczona wartość Q_A/Q_B była większa od wartości krytycznej to wynik uznawano za wątpliwy i odrzucano.

Tab. 29. Wartości krytyczne Q_{kr} testu Dixona w zależności od liczby oznaczeń n dla poziomu ufności 0,95

N	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_{kr}	0,970	0,829	0,710	0,628	0,569	0,608	0,504	0,530

- **Średnia arytmetyczna**

Po odrzuceniu wyników uznanych za wątpliwe w teście Q Dixona z pozostałych wyników (co najmniej 3) obliczano średnią arytmetyczną według wzoru (9.8).

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} = \frac{(X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n)}{n} \quad (9.8)$$

gdzie: n – ilość pomiarów, X_i – kolejny pomiar w serii.

- **Odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru**

Odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru, czyli miara rozproszenia uzyskanych wyników wokół wartości średniej, obliczano według wzoru (9.9)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(X_1 - \bar{X})^2 + (X_2 - \bar{X})^2 + \dots + (X_n - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (9.9)$$

- **Odchylenie standardowe wartości średniej arytmetycznej**

$$S = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (9.10)$$

- **Przedział ufności**

Przedziałem ufności nazywa się przedział, który z określonym prawdopodobieństwem pokrywa nieznaną wartość szacowanego parametru. To

określone prawdopodobieństwo nazywa się poziomem ufności. W badaniach przyjęto poziom ufności równy 0,95.

$$\mu = \bar{X} \pm t \cdot S \quad (9.11)$$

Współczynnik t odczytywano z Tab. 30 w zależności od liczby przeprowadzonych pomiarów.

Tab. 30. Wartości współczynnika t w zależności od liczby oznaczeń n dla poziomu ufności 0,95.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t	12,4	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26

- Przykładowe obliczenia - pomiar napięcia powierzchniowego:**

W Tab. 31 zgromadzono wyniki obliczeń testu Q-Dixona dla przykładowego pomiaru napięć powierzchniowych wykonanych dla [ODMIM][Cl] o $c = 0,5$ mM. Wyznaczone parametry Q_A i Q_B są niższe niż wartość Q_{kr} odczytana z Tab. 29, w związku z czym wszystkie wyniki zostały uwzględnione w dalszych obliczeniach. Wyniki napięć powierzchniowych nie różnią się od siebie w sposób statystycznie istotny.

Tab. 31. Ocena statystyczna przykładowego pomiaru napięcia powierzchniowego

σ [mN/m]	Q_A	Q_B	Q_{kr}	\bar{X}	s	S	$\bar{X} \pm t \cdot S$
47,01							
47,43							
47,69	0,40	0,22	0,71	47,60	0,40	0,18	47,60 ± 0,50
47,82							
48,05							

V. WNIOSKI

Przedstawione w dysertacji wyniki badań aktywności powierzchniowej imidazoliowych cieczy jonowych, wpływu wybranych czynników na tę aktywność oraz właściwości biostatycznych soli, pozwalają na zweryfikowanie postawionych tez oraz sformułowanie ogólnych wniosków:

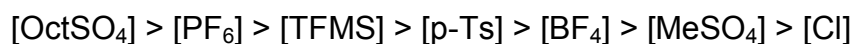
- imidazoliowe ciecze jonowe gromadzą się na powierzchni wody i obniżają napięcie powierzchniowe roztworów wodnych,
- długołańcuchowe pochodne ulegają agregacji micelarnej w roztworach wodnych,
- aktywność powierzchniowa i stężenie krytyczne imidazoliowych cieczy jonowych zależą od struktury związku, temperatury oraz obecności substancji dodatkowych w roztworze,
- imidazoliowe ciecze jonowe wykazują zdolność solubilizacji związków nierozpuszczalnych w fazie wodnej,
- imidazoliowe ciecze jonowe wykazują aktywność przeciwgrzybową i przeciwbakteryjną.

Wnioski szczegółowe:

- Alkilowe pochodne imidazoliowe z grupy $[C_nMIM][Cl]$ posiadające podstawniki $C_4 - C_6$ w kationie w warunkach pomiarowych zachowują się jak proste sole – nie tworzą agregatów micelarnych. Micelizacji ulegają wodne roztwory chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych o 8-18 atomach węgla w podstawniku alkilowym. Wyznaczone wartości KSM są zbliżone do wartości charakterystycznych dla klasycznych czwartorzędowych soli amoniowych.
- W wyniku wymiany anionu chlorkowego na większy, bardziej hydrofobowy jon jak np. $[BF_4]$ lub $[Tf_2N]$, w długołańcuchowych pochodnych zawierających kationy 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy oraz 1-decylo-3-metyloimidazoliowy tworzenie kationowych micel zostaje zahamowane.
- Po raz pierwszy wykazano, że najczęściej wykorzystywane w badaniach i opisywane w literaturze ICJ zawierające w strukturze krótkołańcuchowe kationy oraz duże, skomplikowane aniony gromadzą się na granicy faz powietrze/woda oraz obniżają napięcie powierzchniowe roztworów. Związki te ulegają agregacji jonowej w wyższych stężeniach, jednak nie tworzą

zorganizowanych struktur w postaci miceli. Wyjątek stanowi [BMIM][OctSO₄], w przypadku którego obecność KSM jest wynikiem obecności amfifilowego anionu. Krótkołańcuchowe ICJ obniżają napięcie powierzchniowe w sposób zbliżony do związków organicznych stosowanych jako współ-surfaktanty, np. alkohole.

- Po raz pierwszy wykazano, że stężenie cieczy jonowych, przy którym obserwuje się początek obniżania napięcia powierzchniowego maleje ze wzrostem hydrofobowości oraz rozmiaru anionu. Zaobserwowano spadek hydrofobowości anionów w następującej kolejności:



Dla danego stężenia, sól o najwyższej hydrofobowości najsilniej obniża napięcie powierzchniowe.

- Po raz pierwszy zaproponowano półempiryczną regułę, umożliwiającą predykcję krytycznego stężenia micelizacji imidazoliowych cieczy jonowych oraz klasycznych kationowych związków powierzchniowo-czynnych, w której wykorzystano objętość cząsteczki. Rozszerzenie zależności na związki anionowe osiągnięto poprzez uwzględnienie powierzchni dostępnej dla rozpuszczalnika.
- Chlorki 1-alkilo-3-metyloimidazoliowe tworzą niewielkie kuliste, agregaty o rozkładzie normalnym i wąskiej dystrybucji micel.
- Po raz pierwszy wykazano, że temperatura Kraffa dla homologów chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych jest niższa od wartości charakteryzujących klasyczne czwartorzędowe sole amoniowe o takiej samej długości podstawnika alkilowego. Właściwość ta w połączeniu z niższymi krytycznymi stężeniami micelizacji stawia imidazoliowe sole na uprzywilejowanej pozycji w porównaniu z klasycznymi solami amoniowymi.
- Po raz pierwszy wykazano, że krzywa zależności krytycznego stężenia micelizacji chlorków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych od temperatury przebiega w kształcie litery U z minimum w zakresie 291 – 301K. Ujemne wartości zmian entalpii swobodnej micelizacji, wskazują na spontaniczność micelizacji badanych związków w wodzie w całym zakresie badanych temperatur. W niskich temperaturach micelizacja ICJ jest najczęściej procesem endotermicznym, jednak ze wzrostem temperatury ΔH_m przyjmuje wartości ujemne. Wartości entalpii micelizacji maleją wraz ze wzrostem długości

podstawnika alkilowego w kationie, czyli wydłużanie podstawnika sprzyja agregacji ICJ w wodzie. Główną siłą napędową procesu jest wzrost entropii układu ciecz jonowa-woda.

- Dodatek prostego elektrolitu typu KX do układu micelnego skutkuje osłabieniem elektrostatycznego odpychania między obdarzonymi ładunkiem „głowami” na powierzchni miceli, w wyniku działania osłaniającego dodanych anionów. Obniżanie wartości KSM przez proste sole jest zgodne z trendem opisanym jako szereg jonów Hofmeistera. Zwiększanie stężenia dodanej soli dodatkowo sprzyja micelizacji. Po raz pierwszy wykazano, że obecność elektrolitu powoduje obniżenie wartości entalpii i przejście od procesu endotermicznego dla czystej ICJ oraz układu zawierającego KCl do micelizacji egzotermicznej w obecności anionów jodkowych. Obniżenie wartości ΔH_m oznacza, że micelizacja w obecności elektrolitu jest termodynamicznie faworyzowana w porównaniu do układu nie zawierającego soli.
- Po raz pierwszy wykazano, że długołańcuchowe imidazoliowe ciecze jonowe charakteryzują się zdolnością do solubilizacji związków hydrofobowych, np. alifatycznych oraz aromatycznych węglowodorów. Ilość zsolubilizowanego węglowodoru jest wprost proporcjonalna do stężenia cieczy jonowej w roztworze i odwrotnie proporcjonalna do masy molowej solubilizatu. Ponadto, ciecze jonowe wykazują wyższe powinowactwo do węglowodorów aromatycznych niż alifatycznych. Inkorporacja węglowodoru powoduje wzrost średnic agregatów micelarnych oraz liczby agregacji.
- Imidazoliowe ciecze jonowe wykazują aktywność biostatyczną wobec szerokiej gamy bakterii Gram-ujemnych, Gram-dodatnich oraz grzybów zależną od długości podstawnika alkilowego w kationie. Po raz pierwszy wykonano systematyczne badania uwzględniające szeroką gamę imidazoliowych cieczy jonowych oraz szczepów drobnoustrojów. Wykorzystano 26 imidazoliowych cieczy jonowych o różnej długości podstawnika alkilowego w kationie i różnych anionach oraz 12 szczepów bakterii i grzybów. Krótkałańcuchowe sole wykazują słabą aktywność biologiczną w porównaniu ze związkami długołańcuchowymi. Wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie skutkuje wzrostem aktywności przeciwdrobnoustrojowej.

- Zależność MIC od liczby atomów węgla w podstawniku węglowodorowym ICJ posiadających stały anion [Cl] ma kształt zbliżony do paraboli, czyli zależność pomiędzy wzrastającą aktywnością biologiczną a wydłużaniem łańcucha węglowodorowego nie jest spełniona dla homologów o bardzo długich łańcuchach alkilowych w kationie (efekt „cut-off”). Najwyższą aktywność przeciwgrzybową i przeciwbakteryjną zaobserwowano dla związków o 16 lub 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym. Wymiana anionu soli imidazoliowych wywołuje słabszy efekt biostatyczny, co oznacza że skuteczność działania ICJ zależy głównie od długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym. Zdolność ICJ do hamowania wzrostu komórek drobnoustrojów zależy nie tylko od struktury cząsteczki, ale także od budowy błony komórkowej. Zaobserwowano różnice w aktywności biostatycznej pomiędzy bakteriami Gram-dodatnimi i Gram-ujemnymi oraz grzybami.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Sheldon, R.A., Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, 2001, 23, 2399-2407.
2. Wasserscheid, P., R. Hal, A. Boesmann, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate - an even 'greener' ionic liquid. *Green Chemistry*, 2002, 4, 400-404.
3. Anderson, J., A., J.K. Dixon, J.F. Brennecke, Solubility of CO₂, CH₂, C₂H₂, O₂ and N₂ in 1-heksyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: comparison to other ionic liquids. *Accounts of Chemical Research*, 2007, 40, 1208-1216.
4. Warhurst, M., REACH begins to see the light of day. *Green Chemistry*, 2003, G60-G62.
5. Ranke, J., A. Othman, P. Fan, A. Müller, Explaining Ionic Liquid Water Solubility in Terms of Cation and Anion Hydrophobicity. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10, 1271-1289.
6. Huddleston, J.G., A.E. Visser, W. Matthew Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 2001, 3, 156-164.
7. Stolte, S., S. Abdulkarim, J. Arning, A.K. Blomeyer-Nienstedt, U. Bottin-Weber, M. Matzke, J. Ranke, B. Jastorff, J. Thöming, Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. *Green Chemistry*, 2008, 10, 214-224.
8. Kakiuchi, T., Mutual Solubility of Hydrophobic Ionic Liquids and Water in Liquid-Liquid Two-phase Systems for Analytical Chemistry. *Analytical sciences*, 2008, 24, 1221-1230.
9. Miskolczy, Z., K. Sebok-Nagy, L. Biczok, S. Gokturk, Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 2004, 400, 296-300.
10. Stepnowski, P., Preliminary assessment of the sorption of some alkyl imidazolium cations as used in ionic liquids to soils and sediments. *Australian Journal of Chemistry* 2005, 58, 170-173.
11. Zhao, D., Y. Liao, Z. Zhang, Toxicity of Ionic Liquids. *Clean* 2007, 35, 42 - 48.
12. Stepnowski, P., A. Zaleska, Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004, 170, 45-50.

13. Pernak, J., I. Goc, A. Fojutowski, Protic ionic liquids with organic anion as wood preservative. *Holzforschung*, 2005, 59, 473-475.
14. Smoluchowski, M., Versuch einer mathematischen Theorie der koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1917, 92, 129-168.
15. Liu, K., M.G. Brown, C. Carter, R.J. Saykally, J.K. Gregory, D.C. Clary, Characterization of a cage form of the water hexamer. *Nature* 1996, 381, 501 - 503
16. Hribar, B., N.T. Southall, V. Vlachy, K.A. Dill, How Ions Affect the Structure of Water. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 12302-12311.
17. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd (the "Gold Book") ed, ed. A.D. McNaught and A. Wilkinson. 1997, Oxford Blackwell Scientific Publications.
18. Gladman, B., S.P. Usher, P.J. Scales, Compressive rheology of aggregated particulate suspensions. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2006, 18, 191-197.
19. Ludwig, R., *Water: From Clusters to the Bulk*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40, 1808 - 1827.
20. Drzymała, J., J. Grodzka, A. Pomianowski, *Fizykochemiczna charakterystyka układów rozdronionych w mineralurgii i biologii*. 2008, Wrocław Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
21. Jiang, J., Y. Wang, H. Chang, S. Lin, Y. Lee, G. Niedner-Schatteburg, H. Chang, Infrared Spectra of $H^+(H_2O)_{5-8}$ Clusters: Evidence for Symmetric Proton Hydration. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122, 1398-1410.
22. Shin, J., N.I. Hammer, E.G. Diken, M.A. Johnson, R.S. Walters, T.D. Jaeger, M.A. Duncan, R.A. Christie, K.D. Jordan, Infrared Signature of Structures Associated with the $H^+(H_2O)_n$ ($n = 6$ to 27) Clusters. *Science*, 2004, 304, 1137-1140.
23. Cui, J., H. Liu, K.D. Jordan, Theoretical Characterization of the $(H_2O)_{21}$ Cluster: Application of an n-body Decomposition Procedure. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 18872-18878.
24. Miyazaki, M., A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, Infrared Spectroscopic Evidence for Protonated Water Clusters Forming Nanoscale Cages. *Science*, 2004, 304, 1134-1137.
25. Jones, G., M. Dole, The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 1929, 51, 2950-2964.

26. Baker, R., *Advances in Chemistry*. In Trace Inorganics In Water. 1968, Washington, DC: American Chemical Society.
27. Marcus, Y., Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking. *Chemical Reviews*, 2009, 109, 1346-1370.
28. Berthod, A. , C. Garcia-Alvarez-Coque, *Micellar Liquid Chromatography*. 2000: CRC Press. 603.
29. Moelbert, S., B. Normand , P. De Los Rios, Kosmotropes and chaotropes: modelling preferential exclusion, binding and aggregate stability. *Biophysical Chemistry*, 2004, 112, 45- 57.
30. Shaw, D.J., *Colloid & Surface Chemistry*. Fourth ed. 1992, Oxford: Butterworth Heinemann.
31. Zana, R., *Dynamic of Surfactant Self-Assemblies Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*. *Surfactant Science*, ed. A.T. Hubbard. Vol. 125. 2005: Taylor & Francis Group.
32. Rosen, M.J., *Surfactants and interfacial phenomena* 3rd ed. 2004: John Wiley and Sons. 444.
33. Cosgrove, T., *Colloid Science - Principles, Methods and Applications* Cosgrove, T., ed. 2005: Blackwell Publishing. 288.
34. Rodriguez, C.H. , J.F. Scamehorn, Modification of Krafft temperature or solubility of surfactants using surfactants mixture. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1999, 2, 17-28.
35. Kuni, M., A.K. Shchekin, A.P. Grinin , A.I. Rusanov, Kinetic description of the relaxation of surfactant solutions containing spherical and cylindrical micelles *Colloid Journal*, 2005, 67, 41-50.
36. Nalaskowski, J., S. Veeramasuneni, J. Hupka , J.D. Miller, Interactions between fossil resin and coal in the presence of anionic and cationic surfactans. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 154, 103-113.
37. Gu, T., B.-Y. Zhu , H. Rupprecht, Surfactant adsorption and surface micellization. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 1992, 88, 74-85.
38. Atkin, R., V.S.J. Craig, E.J. Wanless , S. Biggs, Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 103, 219-304.
39. Tiberg, F., J. Brinck , L. Grant, Adsorption and surface-induced self-assembly of surfactants at the solid-aqueous interface. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000, 411-419.

40. Harwell, J.H., J.C. Hoskins, R.S. Schechter, W.H. Wade, Pseudophase Separation Model for Surfactant Adsorption: Isomerically Pure Surfactants. *Langmuir*, 1985, 251-262.
41. Drzymała, J., *Podstawy mineralurgii*. 2001, Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
42. Herriott, A.W., D. Picker, Phase transfer catalysis. Evaluation of catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97, 2345-2349.
43. Grijalba, M.T., M. Chéron, E. Borowski, J. Bolard, S. Schreier, Modulation of polyene antibiotics self-association by ions from the Hofmeister series. *Biochimica et Biophysica Acta* 2006, 1760, 973-979.
44. Derjaguin, B., L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes *Progress in Surface Science*, 1993, 43, 30-59
45. Rumpf, H., *Agglomeration The Strength of Granules and Agglomerates* ed. W.A.K. Knepper. 1962, New York Interscience.
46. Pietsch, W., *Agglomeration in Industry: Occurrence and Applications*. Vol. 1. 2005, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa.
47. Li, D.H., J.G. Ganczarczyk, Fractal geometry of particle aggregates generated in water and wastewater treatment processes. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23, 1385-1389.
48. Pernak, J., Ciecze jonowe - rozpuszczalniki XXI wieku. *Przemysł Chemiczny*, 2000, 79, 150-153.
49. Huddleston, J.G., H.D. Willauer, R.P. Swatowski, A. Visser, D.W. Roberts, Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chemical Communications*, 1998, 1765-1766.
50. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, 248, 2459-2477.
51. Zhao, H., S. Xia, P. Ma, Use of ionic liquids as green solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80, 1089 - 1096.
52. Visser, A., R.P. Swatowski, R.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 2523-2529.
53. Visser, A., R.P. Swatowski, R.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, 2001, 135-136.

54. Freire, M.G., P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada , J.A.P. Coutinho, Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 314, 621-630.
55. El Seoud, O.A., P. Pires, T. Abdel-Moghny , E.L. Bastos, Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, 313, 296-304.
56. Koel, M. , J.L. Anderson, *Ionic Liquids in Chemical Analysis*. 2008: CRC Press. 456.
57. Seddon, K.R., Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1997, 68, 351-356.
58. Carson, L., P.K.W. Chau, M.J. Earle, M.A. Gilea, B.F. Gilmore, S.P. Gorman, M.T. McCanna , K.R. Seddon, Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Green Chemistry*, 2009, 11, 492-497.
59. Wasserscheid, P. , T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*. Vol. 1. 2008, Weinheim: WILEY-VCH.
60. Lopez-Martin, I., E. Burello, P.N. Davey, K.R. Seddon , G. Rothenberg, Anion and Cation Effects on Imidazolium Salt Melting Points: A Descriptor Modelling Study. 2007, 8, 690 - 695.
61. Dong, K., S. Zhang, D. Wang , X. Yao, Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110, 9775-9782.
62. Bonhote, P., A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram , M. Gratzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 1168-1178.
63. Hagiwara, R. , Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, 105 221-227.
64. Carda-Broch, S., A. Berthod , D.W. Armstrong, Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003, 375, 191-199.
65. Cammarata, L., S.G. Kazarian, P.A. Salterb , T. Welton, Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3, 5192-5200.
66. Chiappe, C. , D. Pieraccin, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal Of Physical Organic Chemistry*, 2005, 18, 275-297.
67. Alfassi, Z.B., R.E. Huie, B. L. Milman , P. Neta, Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2003, 377, 159-164.

68. Plechkova, N.V. , K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37, 123-150.
69. Xu, H., D. Zhao, P. Xu, F. Liu , G. Gao, Conductivity and Viscosity of 1-Allyl-3-methyl-imidazolium Chloride + Water and + Ethanol from 293.15 K to 333.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005, 50, 133-135.
70. Toh, S.L.I., J. McFarlane, C. Tsouris, D.W. DePaoli, H. Luo , S. Dai, Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid-Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous Solutions on Surface Properties. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2006, 24, 33-56.
71. Endres, F., D. MacFarlane , A. Abbott, *Electrodeposition from Ionic Liquids*. 2008, Weinheim: Electrodeposition from Ionic Liquids.
72. Seddon, K.R., A. Stark , M.J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure & Applied Chemistry*, 2000, 72, 2275-2287.
73. Weyershausen, B. , K. Lehmann, Industrial application of ionic liquids as performance additives. *Green Chemistry*, 2005, 7, 15-19.
74. Tempel, D.J., P.B. Henderson, J.R. Brzozowski, R.M. Pearlstein , D. Garg, Ionic liquid based mixtures for gas storage and delivery. US Patent 2006060818, 2006.
75. BASF, Separation Processes. <http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/applications/separation.htm> 2009.
76. National Toxicology Program (NTP) and National Institute of Environmental Health Sciences (NIEHS), *Review of toxicological literature for ionic liquids*. Integrated Laboratory Systems Inc., Research Triangle Park, NC., 2004
77. Dembereinyamba, D., Ki-Sub Kim, Sukjeong Choi, Seung-Yeob Park, Huen Lee, C.-J. Kimb , I.-D. Yoob, Synthesis and antimicrobial properties of imidazolium and pyrrolidinium salts. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2004, 12, 853–857.
78. Docherty, K.M. , J. Kulpa, C.F., Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 2005, 7, 185-189.
79. Latała, A., P. Stepnowski, M. Nedzi , W. Mroziak, Marine toxicity assessment of imidazolium ionic liquids: acute effects on the Baltic algae *Oocystis submarina* and *Cyclotella meneghiniana*. *Aquatic Toxicology*, 2005, 73, 91-98.
80. Wells, A.S. , V.T. Coombe, On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids. *Org. Process Res. Dev.* , 2006, 10, 794-798.
81. Bernot, R.J., M.A. Brueseke, M.A. Evans-White , G.A. Lamberti, Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology & Chemistry* 2005, 24, 87-92.

82. Swatloski, R.P., J.D. Holbrey, S.B. Memon, G.A. Caldwell, K.A. Caldwell, R.D. Rogers, Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids. *Chemical Communications*, 2004, 668-669.
83. Swatloski, R.P., J.D. Holbrey, S.B. Memon, G.A. Caldwell, K.A. Caldwell, R.D. Rogers, Using *Caenorhabditis elegans* to probe toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride based ionic liquids. *Green Chemistry*, 2004, 668 - 669.
84. Couling, D.J., R.J. Bernot, K.M. Docherty, J.K. Dixon, E.J. Maginn, Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling. *Green Chemistry*, 2006, 8, 82-90.
85. Garcia, T.M., N. Gathergood, P. Scammels, Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chemistry*, 2005, 7, 9-14.
86. Pretti, C., C. Chiappe, D. Pieraccini, M. Gregori, F. Abramo, G. Monni, L. Intorre. *Green Chemistry*, 2005, 8, 238-240.
87. Pernak, J., J. Kalewska, H. Ksycińska, J. Cybulski, Synthesis and antimicrobial activities of some pyridinium salts with alkoxyethyl hydrophobic group. *European Journal of Medicinal Chemistry* 2001, 36, 899-907.
88. Pernak, J., A. Skrzypczak, M.B. Bogacki, Quantitative relation between surface active properties and antibiotic activity of 1-alkyl-3-alkylthiomethylimidazolium chlorides. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 1995, 43, 2019-2020.
89. Pernak, J., K. Sobaszekiewicz, I. Mirska, Anti-microbial activities of ionic liquids. *Green Chemistry*, 2003, 5, 52-56.
90. Pernak, A., K. Iwanik, P. Majewski, M. Grzymisławski, J. Pernak, Ionic liquids as an alternative to formalin in histopathological diagnosis. *Acta histochemica* 2005, 107, 149-156.
91. Pernak, J., I. Goca, I. Mirska, Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion *Green Chemistry*, 2004, 6, 323-329.
92. Wells, A.S., V.T. Coombe, On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquids. *Organic Process Research & Development* 2006, 10, 794-798.
93. Ganske, F., U.T. Bornscheuer, Growth of *Escherichia coli*, *Pichia pastoris* and *Bacillus cereus* in the presence of the ionic liquids [BMIM][BF₄] and [BMIM][PF₆] and organic solvents. *Biotechnology Letters* 2006, 28, 465-469.
94. Kaniewska-Prus, M., The effect of ammonia, chlorine, and chloramine toxicity on the mortality of *Daphnia magna* Straus. *Polish Archives of Hydrobiology*, 1982, 29, 607-624.

95. Guilhermino, L., T. Diamantino, C. Silva, A.M.V.M. Soares, Acute Toxicity Test with *Daphnia magna*: An Alternative to Mammals in the Prescreening of Chemical Toxicity? *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2000, 46, 357-362.
96. LeBlanc, G.A., Acute Toxicity of Priority Pollutants to Water Flea (*Daphnia magna*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1980, 24, 684-691.
97. Canton, J.H., D.D.M. Adema, Reproducibility of short-term and reproduction toxicity experiments with *daphnia Magna* and comparison of the sensitivity of *daphnia magna* with *daphnia pulex* and *Daphnia cucullata* in short-term experiments. *Hydrobiologia* 1978, 59, 135-140.
98. Stepnowski, P., A.C. Składanowski, A. Ludwiczak, A. Laczynska, Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa. *Human & experimental toxicology* 2004, 23, 513-517.
99. Stolte, S., J. Arning, Bottin-Weber, U. Marianne Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids. *Green Chemistry*, 2006, 8, 621-629.
100. Cieniecka-Rosłonkiewicz, A., J. Pernak, J. Kubis-Feder, A. Ramani, A.J. Robertson, K. Seddon, Synthesis, anti-microbial activities and anti-electrostatic properties of phosphonium-based ionic liquids. *Green Chemistry*, 2005, 7, 855-862.
101. Gorman-Lewis, D.J., J.B. Fein, Experimental Study of the Adsorption of an Ionic Liquid onto Bacterial and Mineral Surfaces. *Environmental Science and Technology* 2004, 38, 2491-2495.
102. Stepnowski, P., W. Mroziński, J. Nichthauser, Adsorption of Alkylimidazolium and Alkylpyridinium Ionic Liquids onto Natural Soils. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 511-516.
103. Studzińska, S., M. Sprynskyy, B. Buszewski, Study of sorption kinetics of some ionic liquids on different soil types. *Chemosphere* 2008, 71, 2121-2128.
104. Stepnowski, P., Preliminary Assessment of the Sorption of some Alkyl Imidazolium Cations as used in Ionic Liquids to Soils and Sediments. *Australian Journal of Chemistry*, 2005, 58, 170-173.
105. Stolte, S., M. Matzke, J. Arning, A. Boschen, W. 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 Chemistry*, 2007, 9, 1170-1179.
106. Mroziński, W., C. Jungnickel, M. Skup, P. Urbaszek, P. Stepnowski, Determination of the adsorption mechanism of imidazolium-type ionic liquids onto kaolinite. *Environmental Chemistry*, 2008, 5, 299-306.

107. Alila, S., S. Boufi, M.N. Belgacem, D. Beneventi, Adsorption of a Cationic Surfactant onto Cellulosic Fibers I. Surface Charge Effects. *Langmuir*, 2005, 21, 8106-8113.
108. Beaulieu, J.J., J. L. Tank, Sorption aquatic sediments. *Chemosphere*, 2008, 70, 1320-1328.
109. Gathergood, N., P.J. Scammells, M.T. Garcia, Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids. *Green Chemistry*, 2006, 8, 156-160.
110. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development Guideline for Testing of Chemicals 301 A-F. 1992.
111. Docherty, K.M., J.K. Dixon, C.F. Kulpa Jr, Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community. *Biodegradation* 2007, 18, 481-493.
112. Gathergood, N., T. Garcia, P.J. Scammells, Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation. *Green Chemistry*, 2004, 6, 166-175.
113. Markiewicz, M., C. Jungnickel, A. Markowska, U. Szczepaniak, M. Paszkiewicz, J. Hupka, 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride—Sorption and Primary Biodegradation Analysis in Activated Sewage Sludge. *Molecules*, 2009, 14, 4396-4405.
114. Carter, E.B., S.L. Culver, P.A. Fox, R.D. Goode, I. Ntai, M.D. Tickell, R.K. Traylor, N.W. Hoffman, J. Davis, J.H., Sweet success: ionic liquids derived from non-nutritive sweeteners. *Chemical Communications*, 2004, 6, 630 - 631.
115. Tao, G., L. He, N. Sun, Y. Kou, New generation ionic liquids: cations derived from amino acids. *Chemical Communications*, 2005, 28, 3562-3564.
116. Blesic, M., M.H. Marques, N.V. Plechkova, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, A. Lopes, Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. *Green Chemistry*, 2007, 9, 481-490.
117. Vanyur, R., L. Biczok, Z. Miskolczy, Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299, 256-261.
118. Goodchild, I., L. Collier, S.L. Millar, I. Prokeš, J.C.D. Lord, C.P.B. Butts, J. Bowers, J.R.P. Webster, R.K. Heenan, Structural studies of the phase, aggregation and surface behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide + water mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 307, 445-468.
119. Jungnickel, C., J. Łuczak, J. Ranke, J.F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, Micelle Formation of Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316, 278-284.

120. Łuczak, J., C. Jungnickel, M. Joskowska, J. Thöming, J. Hupka, Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 336 111-116.
121. Preiss, U., C. Jungnickel, J. Thöming, I. Krossing, J. Łuczak, M. Diedenhofen, A. Klamt, Predicting the Critical Micelle Concentration of Aqueous Solutions of Ionic Liquids and other Ionic Surfactants. *Chemistry - A European Journal*, 2009, 15, 8880-8885.
122. Fletcher, K., S. Pandey, Surfactant Aggregation within Room-Temperature Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Langmuir*, 2004, 20, 33-36.
123. Anderson, J.L., V. Pino, E.C. Hagberg, V.V. Sheares, D.W. Armstrong, Surfactant solvation effects and micelle formation in ionic liquids. *Chemical Communications*, 2003, 2444-2445.
124. He, Y., Z. Li, P. Simone, T.P. Lodge, Self-Assembly of Block Copolymer Micelles in an Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128, 2745-2750.
125. Thomaier, S., K. Werner, Aggregates in mixtures of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 2007, 130, 104-107.
126. Velasco, S.B., M. Turmine, D. Di Caprio, P. Letellier, Micelle formation in ethyl-ammonium nitrate (an ionic liquid) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 275, 50-54.
127. Baltazar, Q.Q., J. Chandawalla, K. Sawyer, J.L. Anderson, Interfacial and micellar properties of imidazolium-based monocationic and dicationic ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 302, 150-156.
128. Dupont, J., On the Solid, Liquid and Solution Structural Organisation of Imidazolium Ionic Liquids. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2004, 15(3), 341-350.
129. Malvern, Surfactant micelle characterization using dynamic light scattering. *Zetasizer Nano Application note*, 2006, 1-5.
130. Aamodt, M., M. Landgren, B. Jonsson, Solubilization of Uncharged Molecules in Ionic Surfactant Aggregates. 1. The Micellar Phase. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96, 945-950.
131. Mosquera, W., A Study of the Aggregation Behavior of Hexyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 206, 66-76.
132. Myers, D., *Surfactant Science and Technology*. 3rd ed. 2006, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

133. Dutkiewicz, E.T., *Fizykochemia powierzchni*. 1998, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
134. Nagarajan, R. , E. Ruckenstein, Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*, 1991, 7, 2934-2969.
135. Israelachvili, J., *Intermolecular & Surface Forces*. 2nd ed. 1992, San Diego: Academic Press Inc.
136. Sonntag, K., *Koloidy*. 1982, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
137. Tadros, T.F., *Applied surfactants: principles and applications* 2005, Weinheim: Vilei-VCh Verlag GmbH & Co. KGaA.
138. Bowers, J., C.P. Butts, P.J. Martin , M.C. Vergara-Gutierrez, Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids. *Langmuir*, 2004, 20, 2191-2198.
139. Sirieix-Plenet, J., L. Gaillon , P. Letellier, Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water. Potentiometric and conductimetric studies. *Talanta*, 2004, 63, 979-986.
140. Inoue, T., H. Ebina, B. Dong , L. Zheng, Electrical conductivity study on micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314, 236-241.
141. Dorbritz, S., W. Ruth , U. Kragl, Investigation on aggregate formation of ionic liquids. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2005, 347, 1273-1279.
142. Modaressi, A., H. Sifaoui, M. Mielcarz, U. Domańska , M. Rogalski, Influence of the molecular structure on the aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2007, 302, 181-185.
143. Dong, B., N. Li, L. Zheng, L. Yu , T. Inoue, Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution. *Langmuir*, 2007, 23,, 4178-4182.
144. Bai, G., A. Lopes , M. Bastos, Thermodynamics of micellization of alkyimidazolium surfactants in aqueous solution. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40 1509-1516.
145. Geng, F., J. Liu, L. Zheng, L. Yu, Z. Li, G. Li , C. Tung, Micelle Formation of Long-Chain Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution Measured by Isothermal Titration Microcalorimetry. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 10.1021/je900290w.
146. Sugihara, S., Y. Era, M. Funatsu, T. Kunitake, S. Lee , Y. Sasaki, Micelle Formation of Dodecylammonium Surfactant with Mixed Counterions: Perfluorocarboxylate and Alkanesulfonate Ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 187, 435-442.

147. Beyaz, A., W.S. Oh , V.P. Reddy, Ionic liquids as modulators of the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, 25, 119-124.
148. Zheng, L., C. Guo, J. Wang, X. Liang, S. Chen, J. Ma, B. Yang, Y. Jiang , H. Liu, Effect of Ionic Liquids on the Aggregation Behavior of PEO-PPO-PEO Block Copolymers in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111, 1327-1333.
149. Phillips, J.N., The energetics of micelle formation. *Transactions of the Faraday Society*, 1955, 51, 561.
150. Zana, R. , J. Xia, *Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications*. 2003: CRC Press. 331.
151. Zana, R., Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants: II. Krafft Temperature and Melting Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002, 252, 259-261.
152. Zana, R., Critical Micellization Concentration of Surfactants in Aqueous Solution and Free Energy of Micellization. *Langmuir*, 1996, 12, 1208-1211.
153. Hall, D.G. , B.A. Pethica, *Thermodynamics of Micelle Formation in Nonionic Surfactants*, M.J. Schick, Editor. 1967, Dekker: New York. p. 543-547.
154. Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*. Vol. 1. 1989, New York: Oxford University Press.
155. Hiemenz, P.C. , R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 1997, New York: Marcel Dekker, Inc. 372-375.
156. Lauda-TVT1, *Betriebsanleitung für TVT1 Lauda*. 1993, Lauda-Königsberg: Dr. R. Wobser GmbH & Co KG. .
157. Turro, N.J. , A. Yekta, Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *Journal of the American Chemical Society*, 1978, 100, 5951-5952.
158. Pastewski, S., E. Hallmann , K. Medrzycka, Physicochemical Aspects of the Application of Surfactants and Biosurfactants in Soil Remediation. *Environmental engineering science*, 2006, 23, 579-588.
159. Pastewski, S., E. Hallmann, D. Doliwa , K. Medrzycka, *The effect of surfactant composition on solubilization and emulsification of hydrophobic soil pollutants*, in *4th International Conference "Oils and Environment"*, AUZO 2005. 2005: Gdańsk, Polska. p. 144-151.
160. Atkins, P.W., *Physical Chemistry*. fifth ed. 1994, Oxford: Oxford University Press.
161. Gad, E.A.M., M.M.A. El-Sukkary , E.M.S. Azzam, Surface and Thermodynamic Studies of N-((Octyl, Dodecyl, and Cetyl)Oxycarbonylmethyl)

- Pyridinium Bromide. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 1997, 128, 1237-1246.
162. Blesic, M., A. Lopes, E. Melo, Z. Petrovski, N.V. Plechkova, J.N.C. Lopes, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, On the Self-Aggregation and Fluorescence Quenching Aptitude of Surfactant Ionic Liquids. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112, 8645-8650.
163. Yoshimura, T., A. Ohno, K. Esumi, Mixed micellar properties of cationic trimeric-type quaternary ammonium salts and anionic sodium n-octyl sulfate surfactants Journal of Colloid and Interface Science, 2004(272), 191-196.
164. Bergeron, V., Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films. Langmuir 1997, 13, 3474-3482.
165. Jungnickel, C., J. Łuczak, J. Ranke, J.F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, *Aggregate formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution*. Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice 2007: PALMA Press Wrocław 153-156.
166. Łuczak, J., J. Hupka, J. Thöming, C. Jungnickel, Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 329, 125-133.
167. D'errico, G., O. Ortona, L. Paduano, V. Vitagliano, Transport Properties of Aqueous Solutions of Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants at 25±C. Journal of Colloid and Interface Science 2001, 239, 264-271.
168. Huibers, P.D.T., V.S. Lobanov, A.R. Katritzky, D.O. Shah, M. Karelson, Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure-Property Relationship Approach: 2. Anionic Surfactants, Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 187, 113-120.
169. Perger, T.M., M. Bester-Rogac, Thermodynamics of micelle formation of alkyltrimethylammonium chlorides from high performance electric conductivity measurements. Journal of Colloid and Interface Science 2007, 313, 288-295.
170. Hayami, Y., H. Ichikawa, A. Someya, M. Aratono, K. Motomura, Thermodynamic study on the adsorption and micelle formation of long chain alkyltrimethylammonium chlorides. Colloid Polym. Sci., 1998, 276, 595-600.
171. Chakraborty, I., S.P. Moulik, Self-Aggregation of Ionic C10 Surfactants Having Different Headgroups with Special Reference to the Behavior of Decyltrimethylammonium Bromide in Different Salt Environments: A Calorimetric Study with Energetic Analysis. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111, 3658-3664.
172. Mehrian, T., A. de Keizer, A.J. Korteweg, J. Lyklema, Adsorption of dodecyl pyridinium chloride on monodisperse porous silica. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1993, 71, 255.

173. Skerjanc, J., K. Kogej, J. Cerar, Equilibrium and transport properties of alkylpyridinium bromides. *Langmuir*, 1999, 15, 5023-5028
174. Mehta, S.K., K.K. Bhasin, R. Chauhan, S. Dham, Effect of temperature on critical micelle concentration and thermodynamic behavior of dodecyltrimethylammonium bromide and dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 255, 153-157.
175. Basu Ray, G., 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*, 2005, 21, 10958-10967.
176. Carpena, P., J. Aguiar, P. Bernaola-Galvan, C. Carnero Ruiz, Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments. *Langmuir* 2002, 18, 6054-6058.
177. González-Pérez, A., L.M. Varela, M. García, J.R. Rodríguez, Sphere to rod transitions in homologous alkylpyridinium salts: A Stauff-Klevens-type equation for the second critical micelle concentration. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 293, 213-221.
178. Asakawa, T., H. Kitano, A. Ohta, S. Miyagishi, Convenient Estimation for Counterion Dissociation of Cationic Micelles Using Chloride-Sensitive Fluorescence Probe. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001(242), 284.
179. Durand-Vidal, S., M. Jardat, V. Dahirel, O. Bernard, K. Perrigaud, P. Turq, Determining the Radius and the Apparent Charge of a Micelle from Electrical Conductivity Measurements by Using a Transport Theory: Explicit Equations for Practical Use. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 15542-15547.
180. Kang, K.H., H.U. Kim, K.H. Lim, N.H. Jeong, Mixed Micellization of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2001, 22(9), 1009-1014.
181. Blandamer, M., B. Briggs, P.M. Cullis, J.B.F.N. Engberts, J. Kevelam, Titration microcalorimetry of micelle formation in aqueous solutions containing alkylpolyoxyethylene glycol ethers, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_mOH$ where $m=3, 4$ and 5 , and octadecyltrimethylammonium bromide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2, 4369-4372.
182. Quina, F., Growth of Sodium Dodecyl Sulfate Micelles with Detergent Concentration. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 17028-17031.
183. Anastasiu, S., E. Jelescu, *Środki powierzchniowo czynne*. I ed. 1973, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne 456.

184. Gerike, P., Über den biologischen Abbau und die Bioelimination von kationische Tensiden (About the biodegradation and bioelimination of cationic surfactants). 1982, 19, 162-164.
185. Laughlin, R.G., *The aqueous phase behaviour of surfactants*, ed. R.H. Ottewill and R.L. Rowell. 1994, London: Academic Press. 144.
186. Preiss, U.P.R.M., J.M. Slattery, I. Krossing, In Silico Prediction of Molecular Volumes, Heat Capacities, and Temperature-Dependent Densities of Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48, 2290-2296.
187. Glasser, L., H.D.B. Jenkins, Predictive thermodynamics for condensed phases. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34, 866-868.
188. Jenkins, H.D.B., H.K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, Relationships among Ionic Lattice Energies, Molecular (Formula Unit) Volumes, and Thermochemical Radii. 1999, 38, 3609-3620.
189. Eckert, F., A. Klamt, Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach. 2002, 48, 369-385.
190. Hansson, P., B. Joensson, C. Stroem, O. Soederman, Determination of Micellar Aggregation Numbers in Dilute Surfactant Systems with the Fluorescence Quenching Method. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3496-3506.
191. Ueoka, R., Y. Murakami, Enantioselective catalysis of deacylation of p-nitrophenyl N-acylphenyl-alanates by mixed micelles composed of N-hexadecanoyl-L-histidine and a cationic surfactant. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1983(3), 219 - 223.
192. Wang, J., H. Wang, S. Zhang, H. Zhang, Y. Zhao, Conductivities, Volumes, Fluorescence, and Aggregation Behavior of Ionic Liquids [C₄mim][BF₄] and [C_nmim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in Aqueous Solutions. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111, 6181-6188.
193. Sasaki, T., M. Hattori, J. Sasaki, K. Nukina, Studies of Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions by Activity Measurements. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975, 48, 1397-1403.
194. McGinnis, T.P., E.M. Woolley, Thermodynamic properties of aqueous 1-n-alkanepyridinium chlorides at temperatures from 283.15 K to 343.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1997, 29, 401-422.
195. Lianos, P., R. Zana, Fluorescence probe studies of the effect of concentration on the state of aggregation of surfactants in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 84, 100-107.
196. Rubingh, D.N., P.M. Holland, *Cationic surfactants: physical chemistry*. Surfactant science series. Vol. 37. 1991, New York: Macel Dekker.
197. Han, S., W. Hou, W. Dang, J. Xu, J. Hu, D. Li, Synthesis of rod-like mesoporous silica using mixed surfactants of cetyltrimethylammonium

- bromide and cetyltrimethylammonium chloride as templates *Materials Letters*, 2003, 57, 4520-4524.
198. Davey, T.W., W.A. Ducker, A.R. Hayman, J. Simpson, Krafft Temperature Depression in Quaternary Ammonium Bromide Surfactants. *Langmuir*, 1998, 14, 3210-3213.
199. Adam, H.K., K.G.A. Pankhurst, The solubility of some paraffin-chain salts. *Transactions of the Faraday Society*, 1946, 42, 523.
200. Bakshi, M.S., A. Kaura, J.D. Miller, V.K. Paruchuri, Sodium dodecyl sulfate–poly(amidoamine) interactions studied by AFM imaging, conductivity, and Krafft temperature measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 278, 472-477.
201. Hirata, H., N. Imura, Solution Behavior of Anionic Surfactant Molecular Complexes. *Journal of Colloid and Interface Science* 1997, 191, 510-513.
202. Nagarajan, R., Solubilization in aqueous solutions of amphiphiles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 1996, 1, 391-401.
203. Mata, J., D. Varade, P. Bahadur, Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. *Thermochimica Acta* 2005, 428, 147-155.
204. Muller, N., Temperature dependence of critical micelle concentrations and heat capacities of micellization for ionic surfactants. *Langmuir*, 1993, 9, 96-100.
205. Gorgenyi, M., Jo Dewulf, H. Van Langenhove, K. Heberger, Aqueous salting-out effect of inorganic cations and anions on non-electrolytes. *Chemosphere*, 2006, 65, 802-810.
206. Beyer, K., D. Leine, A. Blume, The demicellization of alkyltrimethylammonium bromides in 0.1M sodium chloride solution studied by isothermal titration calorimetry. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 49, 31-39.
207. Birnie, C.R., D. Malamud, R.L. Schnaare, Antimicrobial Evaluation of N-Alkyl Betaines and N-Alkyl-N,N-Dimethylamine Oxides with Variations in Chain Length. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2000, 44, 2514-2517.
208. Mayer, P., F. Reichenberg, Can highly hydrophobic organic substances cause aquatic baseline Toxicity and can they contribute to mixture toxicity? *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25, 2639-2644.
209. Konemann, H., Quantitative structure-activity relationships in fish toxicity studies. *Toxicology*, 1981, 19, 209--221.
210. Para, G., E. Jarek, P. Warszynski, The Hofmeister series effect in adsorption of cationic surfactants—theoretical description and experimental results. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 122, 39-55.

211. Ahlström, B., M. Chelminska-Bertilsson, R.A. Thompson , L. Edebo, Submicellar Complexes May Initiate the Fungicidal Effects of Cationic Amphiphilic Compounds on *Candida albicans*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1997, 41, 544–550.
212. McDonnell, G. , A.D. Russell, *Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance*. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, 12, 147-179.
213. Hupka, J., S. Mydlarczyk , G. Ostrowska, *Odolejanie ścieków przemysłowych*. *Przemysł chemiczny*, 1980, 59, 10-13.
214. Cassol, C.C., A.P. Umpiere, G. Ebeling, B. Ferrera, S.S.X. Chiaro , J. Dupont, *On the Extraction of Aromatic Compounds from Hydrocarbons by Imidazolium Ionic Liquids*. *International Journal of Molecular Sciences* 2007, 8, 593-605.
215. Vieira, O.V., D.O. Hartmann, C.M.P. Cardoso, D. Oberdoerfer, M. Baptista, M.A.S. Santos, L. Almeida, J. Ramalho-Santos , W.L.C. Vaz, *Surfactants as Microbicides and Contraceptive Agents: A Systematic In Vitro Study*. *PLoS ONE*, 2008, 3(8), e2913.
216. Dias, R.S., J. Innerlohinger, O. Glatter, M.G. Miguel , B. Lindman, *Coil–Globule Transition of DNA Molecules Induced by Cationic Surfactants: A Dynamic Light Scattering Study*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(20), 10458-10463.
217. Denny, B.J., L. Novotny, P.W.J. West, M. Blesova , J. Zamocka, *Antimicrobial Activity of a Series of 1-Alkyl-2-(4-Pyridyl)Pyridinium Bromides against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria*. *Medical Principles and Practice*, 2005, 14, 377-381.
218. McDonnell, G.E., *Antisepsis, disinfection, and sterilization* 2007, Washington, DC: American Society for Microbiology Press. 378.
219. Ranke, J., K. Moelter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser , B. Jastorff, *Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 58, 396-404.
220. Rosen, M.J., F. Li, S.W. Morrall , D.J. Versteeg, *The Relationship between the Interfacial Properties of Surfactants and Their Toxicity to Aquatic Organisms*. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35, 954-959.
221. Guerrero-Sanchez, C., T. Erdmenger, P. Sereda, D. Wouters , U.S. Schubert, *Water-Soluble Ionic Liquids as Novel Stabilizers in Suspension Polymerization Reactions: Engineering Polymer Beads*. *Chemistry: A European Journal*, 2006, 12, 9036 - 9045.
222. Majewski, P., A. Pernak, M. Grzymisławski, K. Iwanik , J. Pernak, *Ionic liquids in embalming and tissue preservation. Can traditional formalin-fixation be replaced safely?* *Acta histochemica*, 2003, 105, 135-142.

Streszczenie

Zastosowanie cieczy jonowych umożliwia ograniczenie emisji do atmosfery, nie można jednakże wykluczyć zanieczyszczenia środowiska wodnego w związku z rozpuszczalnością soli w wodzie.

Przedmiotem pracy była charakterystyka agregacji imidazoliowych cieczy jonowych w środowisku wodnym, tworzonych struktur oraz wpływu wybranych czynników na agregację. Badania objęły zróżnicowane strukturalnie związki, będące kombinacją kationu 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego ($n = 4-18$) oraz różnych anionów. W badaniach wykorzystano metody badawcze fizykochemii powierzchni, pozwalające na oszacowanie oddziaływań powierzchniowych cieczy jonowych: pomiar napięcia powierzchniowego, przewodnictwa elektrycznego, izotermalna kalorymetria titracyjna (ITC), metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS), spektroskopia fluorescencyjna oraz chromatografia gazowa (GC).

Wykazano, że struktura imidazoliowych cieczy jonowych determinuje właściwości zbliżone do kationowych związków powierzchniowo-czynnych, tzn. aktywność powierzchniową, agregację w środowisku wodnym oraz aktywność biobójczą. Wykazano, że imidazoliowe sole gromadzą się na granicy faz powietrze/woda oraz obniżają napięcie powierzchniowe roztworów. Przedstawiono wyniki badań agregacji micelarnej imidazoliowych cieczy jonowych w roztworach wodnych, jak również wpływu temperatury oraz rodzaju i stężenia elektrolitu na ten proces. Wykazano, że powstałe w wyniku agregacji struktury, o rozmiarach koloidalnych, wykazują działanie solubilizujące węglowodory aromatyczne i alifatyczne. Wyniki badań, w szczególności temperatury Kraffa, termodynamiki agregacji oraz solubilizacji związków hydrofobowych stanowią element nowości naukowej w literaturze przedmiotu oraz poszerzają stan wiedzy na temat zachowania się cieczy jonowych w wodzie. W pracy uwzględniono także aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii oraz grzybów. Wykazano, że imidazoliowe ciecze jonowe są związkami wielofunkcyjnymi, które w przemysłowych zastosowaniach mogą łączyć aktywność powierzchniową oraz przeciwdrobnoustrojową. Poruszone w dysertacji zagadnienia mają istotne znaczenie dla ochrony środowiska i rozwoju zrównoważonego.

Abstract

The low vapour pressure of ionic liquids (ILs) allows these substances to be applied in technological processes without harmful emission to the atmosphere. Thus, the leading factor which quantifies the potential environmental pollution is solubility in water. The water solubility is solely influenced by the structure of both ions of the IL.

The aim of this thesis was the characterization and elucidation of aggregation of imidazolium ionic liquids in aqueous solutions as well as description of factors influencing the aggregation process. A combination of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations and selected anions were used as test compounds. To characterize the interface interactions a number of physical and chemical instrumental methods were applied - surface tension, electric conductivity, isothermal titration calorimetry (ITC), dynamic light scattering (DLS), fluorescence spectroscopy and gas chromatography (GC).

Similarly to cationic surfactants, the structure of imidazolium ionic liquids determined the properties, including surface activity, micellar aggregation and biological activity. It was found that ionic liquids concentrate at the interface, decrease the surface tension and aggregate in solutions forming nanosized structures – micelles. The results of aggregation of ionic liquids possessing various cations and anions in aqueous solutions as well as the influence of temperature, type and concentration of electrolyte on aggregation were presented. It was confirmed, that the ILs solubilise selected hydrocarbons in aqueous solutions. The novel findings, especially Krafft's temperature, thermodynamics of aggregation and solubilisation of hydrophobic compounds broaden current knowledge on behaviour of ionic liquids in water. The antimicrobial activity of ionic liquids towards bacterial and fungal strains was also determined. This study emphasises the polyfunctionality of imidazolium ionic liquids, that in commercial applications may advantageously combine the surface and antimicrobial activity. Issues covered in the dissertation contribute also to the environmental protection and sustainable development.

Załącznik 1 – granty i stypendia

Na poszczególne rozdziały pracy doktorskiej złożyły się badania zrealizowane w ramach następujących projektów:

- Grant własny pt. „Właściwości powierzchniowe wodnych roztworów cieczy jonowych”, N205 041 32/2340 (2007/2010), wykonawca,
- Grant promotorski - Solubilizacja aromatycznych węglowodorów w roztworach micelarnych cieczy jonowych, N N205 132735 (2008/2010), wykonawca,
- Grant Sieci Naukowej SURUZ nt. „Surfaktanty i układy zdyspergowane w teorii i praktyce”, 75/E-68/BWSN-0119/2008 (2008/2009), Politechnika Gdańska, wykonawca wyodrębnionej części badań wspólnych.

oraz stypendiów:

- Stypendium „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, I edycja”. Projekt realizowany w ramach priorytetu VIII Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, działania 8.2, poddziałania 8.2.2 "Regionalne Strategie Innowacji" ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, budżetu państwa oraz budżetu Samorządu Województwa Pomorskiego, Gdańsk, XII 2008.
- Stypendium DAAD (Niemiecka Centrala Wymiany Akademickiej), które umożliwiło odbycie trzech staży naukowych (2006, 2007, 2009) w Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien, Universität Bremen, Niemcy.

Załącznik 2 - publikacje własne związane tematycznie z dysertacją

A. Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej i innych czasopismach recenzowanych

- Chrzanowska, M., Łuczak, J., Hupka, J., Oczyszczanie ścieków zawierających ciecz jonową osadem czynnym, *Inżynieria Ekologiczna*, **14**, 70-75, (2006).
- Jungnickel C., Łuczak, J., Ranke, J., Fernández, J. F., Müller, A., Thöming, J., Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **316**, 278-284, (2008). IF 1,926
- Łuczak J., Joskowska M., Hupka J., Imidazolium ionic liquids in mineral processing, *Physicochemical problems of mineral processing*, **42**, 325-336, (2008).
- Łuczak J., Jungnickel C., Thöming J. and Hupka J., Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **329**, 125–133, (2008). IF 1,926
- Łuczak, J., Joskowska, M., Hupka, J., Thöming, J., Jungnickel, C., Thermodynamics of micellization of imidazolium ionic liquids in an aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, 111-116, (2009). IF 2,443
- Preiss, U., Jungnickel, C., Thöming, J., Krossing, I., Łuczak, J., Diedenhofen, M. and Klamt, A., Predicting the Critical Micelle Concentration of Aqueous Solutions of Ionic Liquids and other Ionic Surfactants, *Chemistry - A European Journal*, **15**, 8880 – 8885, (2009). IF 5,454
- Łuczak J., Łącka I., Jungnickel C., Stolte S., Hupka J., Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methyl imidazolium derivatives, *Green Chemistry*, **12**, 593 – 601, (2010). IF 4,542
- Jungnickel, C., Mroziak, W., Markiewicz, M. and Łuczak, J., Fate of ionic liquids in soils and sediments, *Current Organic Chemistry*, w recenzji. IF 3,961

B. Publikacje w przygotowaniu

- Łuczak J., Jungnickel C., Markiewicz M., and Hupka J., Influence of the Hofmeister series of anions on the self-organization of 1-decyl-3-methyl imidazolium chloride in aqueous solution, *Langmuir*, w przygotowaniu,
- Łuczak J., Jaśkiewicz, P., Jungnickel, C., Aranowski, R., Markiewicz, M. and Jan Hupka, Solubilization of hydrocarbons in aqueous micellar solutions of amphiphilic ionic liquids, w przygotowaniu,

C. Recenzje w materiałach konferencyjnych

- Łuczak, J., Hupka J., Thöming J., Jungnickel C., Thermodynamics of aggregation of 1-methyl-3-tetradecylimidazolium chloride in an aqueous solution, *Surfactants and Dispersed System in Theory and Practice*, Książ, PALMA Press, 149-152, (2007).
- Jungnickel, C., Łuczak J., Ranke J., Fernandez J.F., Müller A., Thöming J., Aggregate formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice*, Książ, PALMA Press, 153-156, (2007).

D. Monografie

- Łuczak J., Joskowska M., Jungnickel C. and Hupka J., Influence of salt on micellisation of 1-decyl-3-methyl imidazolium chloride in aqueous solution, *Oils and Fuels for Sustainable Development* pod redakcją Hupka J., Aranowski R., Jungnickel C. Tonderski A., ISBN 987-83-925754-7-4, 262 – 267, (2008).
- Jungnickel C., Thöming J., Preiss U., Łuczak J. and Krossing I., A method to predict the critical micelle concentration of ionic liquids from the molecular volume, *Oils and Fuels for Sustainable Development* pod redakcją Hupka J., Aranowski R., Jungnickel C. Tonderski A., ISBN 987-83-925754-7-4, 243-249, (2008).
- Łuczak J., Łącka I., Jungnickel C. and Hupka J., Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methyl imidazolium derivatives, *Oils and Fuels for Sustainable Development* pod redakcją Hupka J., Aranowski R., Jungnickel C. Tonderski A., ISBN 987-83-925754-7-4, 165-172, (2008).