

Dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe, należące do grupy kationowych gemini surfaktantów, dzięki swojej budowie wykazują dużo lepsze właściwości w porównaniu z pojedynczymi analogami, gdyż efektywnie obniżają napięcie powierzchniowe przy stężeniach niższych kilkadziesiąt razy. Charakteryzują się również niższymi wartościami krytycznego stężenia micelizacji (CMC) oraz wyższą aktywnością przeciwdrobnoustrojową, dlatego też wykazują szereg potencjalnych zastosowań m.in. jako inhibitory korozji, środki przeciwdrobnoustrojowe, solubilizatory czy nośniki genów. Z uwagi na to, dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe są obiecującym tematem badań. Stosowanie substancji, które działają efektywnie przy niskich stężeniach nie tylko zmniejsza ich zużycie, ale również ogranicza ilość związków dostających się do środowiska.

W części literaturowej niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiono informacje dotyczące zjawiska korozji, sposobów oceny zniszczeń oraz stosowanych metod ochrony przed korozją. Osobny rozdział poświęcono gemini surfaktantom, ich budowie, syntezie, unikatowym właściwościom oraz innowacyjnym zastosowaniom. Szczególną uwagę poświęcono wpływowi struktury kationowych surfaktantów na ich właściwości agregacyjne. Ponadto, szczegółowo opisano wykorzystanie dimerycznych czwartorzędowych soli amoniowych jako inhibitorów korozji z uwzględnieniem mechanizmu działania oraz czynników, które na niego wpływają. Część literaturowa kończy się rozdziałem o projektowaniu nowych, efektywnych inhibitorów korozji, wykorzystując w tym celu obliczenia kwantowo-chemiczne.

W prezentowanej rozprawie doktorskiej przedstawiono syntezę dimerycznych czwartorzędowych soli amoniowych z różnym łącznikiem i łańcuchami alifatycznymi zawierającymi dwanaście lub osiemnaście atomów węgla. Struktura zsyntezowanych związków została potwierdzona spektroskopowo z użyciem FTIR, ^1H NMR oraz ^{13}C NMR.

Krytyczne stężenia micelizacji wyznaczono wykorzystując metodę konduktometryczną oraz spektrofluorymetryczną. Wyznaczono również parametry α i β oraz wartości swobodnej energii micelizacji. Określono wpływ struktury gemini surfaktantów na wartości CMC. Badane dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe wykazują nawet 16-razy niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji niż klasyczne kationowe surfaktanty. Wydłużenie łańcucha alkilowego z dwunastu do osiemnastu atomów węgla prowadzi do obniżenia CMC. Struktura łącznika również ma znaczący wpływ na właściwości agregacyjne dimerycznych czwartorzędowych soli amoniowych. Zastąpienie elastycznego łącznika (łańcuch heksametylenowy) sztywnym (pierścień benzenowy) powoduje wzrost wartości

krytycznego stężenia micelizacji. Funkcjonalizacja łącznika atomem azotu lub tlenu także prowadzi do wzrostu CMC. Wartości swobodnej energii micelizacji dla wszystkich badanych gemini surfaktantów są ujemne, co oznacza, że proces tworzenia miceli jest spontaniczny. Wyniki uzyskane metodą konduktometryczną są porównywalne z wartościami CMC wyznaczonymi spektrofotometrycznie.

W celu scharakteryzowania właściwości ekologicznych badanych związków z dwunastowęglowymi łańcuchami w części hydrofobowej zbadano ich biodegradację oraz toksyczność dla środowiska wodnego wobec *Daphnia magna*. Dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe należą do związków trudno biodegradowalnych. Określono również wartości IC_{50} dla gemini surfaktantów w stosunku do *Daphnia magna* i na tej podstawie zaklasyfikowano je jako toksyczne lub bardzo toksyczne dla środowiska wodnego, jednak ich monomeryczne odpowiedniki charakteryzują się wyższą toksycznością. Ponadto toksyczność dla środowiska wodnego maleje wraz ze wzrostem hydrofilowości gemini surfaktantu.

Efektywność hamowania oraz szybkość korozji stali nierdzewnej w kwasie solnym stężeniu 3M przez zsyntezowane gemini surfaktanty została określona w testach 24-godzinnych na drodze pomiarów potencjometrycznych oraz z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Morfologia powierzchni stali nierdzewnej przed i po zanurzeniu w agresywnym czynniku została zbadana przy użyciu laserowego skaningowego mikroskopu konfokalnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie wyników testów 24-godzinnych wybrano trzy najbardziej efektywne gemini surfaktanty i przeprowadzono dla nich testy tygodniowe a efektywność hamowania korozji została określona na drodze pomiarów utraty masy oraz spektroskopii impedancyjnej, a do oceny morfologii powierzchni wykorzystano laserowy skaningowy mikroskop konfokalny oraz skaningowy mikroskop elektronowy. Najwyższe efektywności hamowania korozji uzyskano dla związków funkcjonalizowanych atomami tlenu lub pierścieniem benzenowym zawierających łańcuch dwunastowęglowy. Wszystkie badane dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe działają najefektywniej w stężeniach bliskich wartościom krytycznego stężenia micelizacji. Surfaktanty zawierające osiemnaście atomów węgla w części hydrofobowej hamują proces korozji przy dużo niższych stężeniach niż związki z łańcuchami dwunastowęglowymi, ale nie osiągają tak wysokich efektywności. Na podstawie krzywych polaryzacji Tafela stwierdzono, że dimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe działają jako mieszane inhibitory katodowo-anodowe. Dane eksperymentalne wykazały najlepsze dopasowanie do izotermy Langmuira.

Obliczenia kwantowo-chemiczne wykorzystano do teoretycznej oceny zdolności hamowania korozji. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najlepszą zdolnością do hamowania korozji powinny charakteryzować się związki funkcjonalizowane atomami tlenu oraz z łącznikiem benzenowym, co pokrywa się z danymi eksperymentalnymi.