



Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Turguły pt. „Alkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kationy w cieczach jonowych” wykonanej pod kierunkiem Promotora Prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka

Podstawą niniejszej opinii jest pismo Prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek, Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej z dnia 5 lipca 2022 r., (nr uchwały Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, RD-7/1/2022).

Ciecze jonowe, to klasa związków, która, dzięki swoim unikatowym właściwościom fizycznym i chemicznym, znalazła szereg zastosowań zarówno w syntezie chemicznej, separacji produktów, w procesach ekstrakcyjnych, w chemii materiałowej, katalizie czy w elektrochemii. Praktycznie nieograniczone możliwości ich projektowania, poprzez właściwy dobór kationu i anionu umożliwiają nie tylko otrzymać te wysublimowane związki o odpowiednich parametrach fizycznych (ciecze I generacji), chemicznych (ciecze II generacji), ale także konkretnie zaprojektowane układy charakteryzujące się aktywnością biologiczną (ciecze III generacji). To właśnie ta ostatnia grupa cieczy jonowych stanowi intensywnie rozwijany kierunek światowych badań, gdyż pozwala uzyskać tzw. *fine chemicals* m.in. o działaniu przeciwrzybicznym, chwastoczy bakteriobójczym. Na przestrzeni lat zmieniło się też podejście do tych związków, które aktualnie są nie tylko alternatywą dla powszechnie stosowanych lotnych i toksycznych rozpuszczalników organicznych, ale także wykorzystywane są jako komponenty katalizatorów, media do ich immobilizacji, czy nowoczesne elektrolity w ogniwach. O potencjale tych związków świadczy rokrocznie liczba nowych patentów i publikacji naukowych.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Anny Turguły pt. „Alkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kationy w cieczach jonowych” wpisuje się w powyższe trendy dotyczące opracowywania nowych cieczy jonowych o zdefiniowanej aktywności biologicznej, a zatem cieczy III generacji. Została ona wykonana w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej, w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Stanowi ona twórcze rozszerzenie tematyki badawczej realizowanej z wielkim powodzeniem w zespole Promotora dysertacji Pana prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka, niekwestionowanego światowego autorytetu z zakresu syntezy i zastosowań cieczy jonowych, który stworzył ośrodek naukowy o międzynarodowej renomie zarówno w obszarze badań podstawowych, jak i aplikacyjnych związanych z tą tematyką.

Celem pracy, który Doktorantka z sukcesem zrealizowała, była synteza nowych cieczy jonowych wykorzystujących jako rdzeń kationu 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan, popularnie zwany DABCO. W roli anionów zastosowane były aniony kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego [MCPA]⁻, nonanowego (pelargonowego), acesulfamu K oraz częściej spotykanego bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu - [NTf₂]⁻. Autorka dysertacji nie ograniczyła się wyłącznie do

syntezy szeregów homologicznych cieczy jonowych różniących się długością łańcucha alkilowego (wprowadzonego w wyniku reakcji czwartorzędowania, od C₄ do C₂₀), a następnie wymiany anionów na drodze procesu metatezy, ale także określiła ich aktywność herbicydową, deterentną i przeciwdrobnoustrojową, a dla cieczy jonowych z anionem [NTf₂]⁻, właściwości elektrochemiczne. Praca uzupełniona jest o obszerne badania fizykochemiczne w tym analizę termiczną, pomiary właściwości powierzchniowych (m.in. kąta zwilżania, napięcia powierzchniowego, krytycznego stężenia micelizacji CMC) oraz analizy NMR, IR, HRMS, elementarną umożliwiające określenie struktury i czystości uzyskanych produktów. Należy podkreślić, iż wszystkie cele zostały osiągnięte i twórczo rozwinięte, czego dowodem jest znaczna liczba (37) nowych, nieopisanych do tej pory w literaturze cieczy jonowych, które wykazują dobre lub bardzo dobre właściwości chwastobójcze i deterentne. Wybrane cieczy jonowe mogą być również wykorzystane do magazynowania energii, co zostało określone na podstawie kompleksowych badań elektrochemicznych.

Recenzowana praca została przedstawiona w formie klasycznej monografii na 139 stronach maszynopisu. Struktura dysertacji jest typowa dla prac o charakterze eksperymentalnym i podzielona jest na następujące rozdziały: wstęp, część literaturową, cel pracy, rozdziały dotyczące badań własnych zawierające opis syntez i metodologię badań, analizę wyników i wnioski. Całość uzupełnia bibliografia (148 pozycji literaturowych) oraz aneks zawierający opis analiz strukturalnych uzyskanych produktów oraz tabele z badaniami aktywności biologicznej. W części literaturowej na 32 stronach Doktorantka skupiła się na zagadnieniach związanych z genezą, syntezą i zastosowaniem cieczy jonowych, uwzględniając najbardziej typowe metody ich otrzymywania oraz podział cieczy w zależności od ich określonych właściwości. Autorka dużo miejsca poświęciła na opis środków ochrony roślin: herbicydów i deterentów, ich właściwości, zalet i wad aplikacyjnych. Temat ten jest niezwykle ważny z punktu widzenia współczesnych problemów z uprawą i przechowywaniem płodów rolnych, a także aktualnymi dyrektywami, które zakładają jak najmniejszą ingerencję tych środków w środowisko naturalne. Część literaturową dopełnia rozdział dotyczący układów opartych na DABCO, w tym związków posiadających aktywność biologiczną. W przypadku tego rozdziału jako czytelnik, czuję pewien niedosyt związany z brakiem zamieszczenia danych opisujących aktywność biologiczną cieczy jonowych z kationem o strukturze DABCO, które wcześniej wykorzystane były w agrochemii. Takie informacje byłyby istotne z punktu widzenia porównania uzyskanych przez Doktorantkę wyników z tymi wcześniej opublikowanymi w literaturze. Nasuwa się także pytanie, czy Autorka próbowała użyć samego DABCO, charakteryzującego się dobrą hydrofilowością, jako czynnika chwastobójczego i deterentnego?

Zasadniczą, najobszerniejszą i najciekawszą część rozprawy doktorskiej stanowią rozdziały zawierające opis procedur doświadczalnych i syntez oraz omówienie uzyskanych wyników. Autorka dysertacji w kolejnych rozdziałach części doświadczalnej omawia syntezę bromkowych prekursorów cieczy jonowych z jednym lub dwoma czwartorzędowymi atomami azotu,



Centrum Zaawansowanych Technologii UAM
Laboratorium Stosowanej i Zrównoważonej Katalizy
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 502 607 516, + 48 61 829 18 77
e-mail: jedrzejw@amu.edu.pl

a następnie syntezę poszczególnych klas nowych cieczy jonowych z anionami pochodzącymi od kwasów 4-chloro-2-metoksyoctowego, pelargonowego, acesulfanu K i bis(trifluorometylo-sulfonylo)imidku litu. Procedury syntetyczne, jak i metodologia badań aktywności biologicznej są bardzo dokładnie i rzetelnie opisane. Pozwala to stwierdzić, iż Doktorantka posiada szeroką wiedzę z zakresu syntezy i analizy produktów oraz badań aplikacyjnych. Z praktycznego punktu widzenia, informacje o uzyskanych wydajnościach produktów oraz ich czystości umieściłbym już przy opisie syntez, a nie dopiero w omówieniu wyników. Takie rozwiązanie nie ma wpływu na ocenę przeprowadzonych eksperymentów, a jedynie stanowiłoby pewne ułatwienie dla czytelnika.

Kolejne rozdziały przynoszą niezwykle ciekawe wyniki dotyczące poszczególnych klas zsyntezowanych cieczy jonowych wraz z podjęciem prób korelacji pomiędzy długością łańcucha alkilowego, właściwościami powierzchniowo czynnymi i rozpuszczalnością uzyskanych produktów w rozpuszczalnikach o różnej polarności, a ich aktywnością biologiczną: chwastobójczą przeciwdrobnoustrojową oraz deterentną. Autorka dysertacji dowiodła, iż uzyskane cieczy jonowe, wykazywały bardzo dobre właściwości herbicydowe, zdecydowanie lepsze niż komercyjnie stosowane preparaty, a ilość stosowanej dawki, która często powodowała ubytek masy chwastów do nawet 80% w stosunku do próbek referencyjnych była zdecydowanie niższa od tych zalecanych w rolnictwie. Doktorantka trafnie zauważa zależność pomiędzy właściwościami powierzchniowymi: kątem zwilżania wzrastającym wraz z długością łańcucha alkilowego przyłączonego do atomu azotu, a zwilżalnością powierzchni liści, a co za tym idzie skutecznością działania tych nowych preparatów chwastobójczych, która malała wraz ze wzrostem hydrofobowości cieczy jonowych zawierających kation 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem pelargonianowym. W przypadku cieczy z anionem [MCPA]⁻ zaobserwowano odwrotną zależność: wraz ze wzrostem wartości wydajności obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}), aktywność herbicydowa wzrastała. Zsyntezowane cieczy jonowe z anionami pochodzącymi od kwasu pelargonowego i acesulfanu K wykazywały zróżnicowane parametry deterentne wobec chrząszczy (wołek zbożowy, wołek ryżowy) i larw skórka zbożowego i trójścyc ulec, a większość z nich, na podstawie badań aktywności biologicznej, można było uznać jako bardzo dobre lub dobre deterenty. Autorka zsyntezowała zatem całą bibliotekę nowych cieczy jonowych, z których większość posiadała równocześnie właściwości deterentne i chwastobójcze. Stanowią one nowe przykłady cieczy jonowych III generacji o dużym potencjale aplikacyjnym. Naturalnie nasuwa się pytanie czy planowane są dalsze badania aplikacyjne, zwłaszcza w warunkach polowych, które potwierdziłyby aktywność uzyskanych środków ochrony roślin w warunkach upraw oraz czy rozważana jest komercjalizacja uzyskanych produktów? Wydaje się to naturalną ścieżką działania mając tak szerokie portfolio produktów. W tym też celu, interesującym byłoby również przeprowadzenie analiz kosztów produkcji tych związków i ich porównania z obecnie stosowanymi herbicydami i deterentami.



Centrum Zaawansowanych Technologii UAM
Laboratorium Stosowanej i Zrównoważonej Katalizy
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 502 607 516, + 48 61 829 18 77
e-mail: jedrzejw@amu.edu.pl

Rolą recenzenta jest również wskazanie pewnych niedoskonałości, uwag czy kwestii dyskusyjnych. Nie mają one, żadnego wpływu na wysoką ocenę całego projektu doktorskiego Pani mgr inż. Anny Turguły, a jedynie mają na celu doprecyzowanie pewnych elementów związanych z badaniami i ich metodologią. Kandydatkę do stopnia doktora prosiłbym o odpowiedź na następujące pytania natury poznawczej:

- 1) Czy przeprowadzana była optymalizacja syntezy prekursorów i cieczy jonowych? Autorka stosowała znaczne nadmiary reagentów. Z perspektywy ekonomii procesu byłoby ciekawym obniżenie tych nadmiarów? Czy można skrócić czas reakcji, który dla syntezy dibromków wynosił nawet 5 dni?
- 2) Czy Doktorantka rozważała możliwość zastosowania chromatografii jonowej do określenia czystości uzyskanych produktów?
- 3) Czy rozważano przeprowadzenie badań termicznych w zamkniętym tyglu i w powietrzu? Informacje te są istotne z punktu określenia stabilności termicznej uzyskanych produktów.
- 4) Dlaczego Autorka nie zawarła w pracy ciekawych wyników dotyczących procesu krystalizacji cieczy jonowych będących składową artykułu w *New. J. Chem.*? Stanowiłyby one wartość dodaną dla i tak bogatej w wyniki pracy.
- 5) Czy wyznaczono minimalne stężenia preparatów, przy których wykazują one właściwości chwastobójcze i detergentne?
- 6) Czy Doktorantka rozważa dalsze badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych z DABCO, np. jako składowych katalizatorów kwasowo-zasadowych?

Z obowiązku recenzenta powinienem również wskazać na pewne uchybienia w edycji pracy. Nie da się uniknąć takich błędów i w żaden sposób nie obniżają one wartości niniejszej dysertacji. Pojawiają się błędy interpunkcyjne czy te związane z odmianą wyrazów lub tzw. skrótami myślowymi. Osobiście uważam, iż nazwiska w języku polskim powinny być odmieniane, a zatem na str. 7 powinno być Rogersa, Seddona itd. Na str. 80 Autorka napisała z jednej strony, że ciecz jonowa z anionem pelargonianowym i łańcuchem zawierającym 18 atomów węgla nie obniża tak skutecznie napięcia powierzchniowego jak pozostałe cieczce, a na kolejnej stronie wskazuje, że im wyższa wartość pC_{20} tym „IL są efektywniej adsorbowane na granicy faz i skuteczniej obniżają napięcie powierzchniowe”. Te dwa stwierdzenia wykluczają się. W przypadku części rysunków (np. rys. 38, 39, 45, 46) nie wiadomo, której cieczy konkretnie one dotyczą. Wskazywane są pojedyncze krzywe, a zapewne chociaż nieznaczne różnice widoczne były dla konkretnych cieczy jonowych. Proponowałbym również umieścić w aneksie do pracy widma NMR wszystkich uzyskanych cieczy jonowych (są one zawarte w suplementach do publikacji). Ponadto aniony $[NTf_2]^-$, $[PEL]^-$ itd., jeżeli nie są przedstawione w postaci pary jonowej należy pisać z ładunkiem. Większość z uchybień nie ma znaczenia dla merytorycznych walorów pracy, dlatego nie uważam za zasadne szczegółowo wskazywać te błędy oraz je omawiać.

Na zakończenie chciałbym odnieść się do kwestii przedstawienia uzyskanych wyników. Badania będące przedmiotem rozprawy doktorskiej są przedmiotem trzech artykułów naukowych



Centrum Zaawansowanych Technologii UAM
Laboratorium Stosowanej i Zrównoważonej Katalizy
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 502 607 516, + 48 61 829 18 77
e-mail: jedrzejw@amu.edu.pl

opublikowanych w czasopiśmie o dobrym współczynniku oddziaływania i międzynarodowej cyrkulacji (*New. J. Chem.*, *ChemPlusChem*, *RSC Adv.*, sumaryczny IF=11,2), a także pięciu patentów i jednego zgłoszenia patentowego. Ponadto Doktorantka jest autorką jeszcze dwóch publikacji naukowych, kolejnych pięciu krajowych patentów i trzydziestu trzech komunikatów na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Taki dorobek, na wczesnym etapie kariery naukowej, może cieszyć i daje nadzieję, iż Kandydatka do stopnia doktora jest osobą przygotowaną do podejmowania dalszych wyzwań czy to w nauce czy w przemyśle. Imponująca liczba patentów jeszcze raz wyraźnie dowodzi o innowacyjnym i aplikacyjnym charakterze prowadzonych badań, co jest też rozpoznawalną „marką” Promotora rozprawy. Jest to niecodzienne podejście w polskiej nauce, by tak skutecznie działać w obszarze własności intelektualnej twórców uzyskanych wyników.

Reasumując chciałbym wyraźnie podkreślić, iż moja ocena dysertacji Pani mgr inż. Anny Turguły jest pozytywna i wysoka. Autorka wykazała się zaawansowanymi umiejętnościami eksperymentalnymi, które zaowocowały syntezą wielu nowych cieczy jonowych III generacji o potencjale aplikacyjnym w ochronie roślin i magazynowaniu energii. Doktorantka właściwie zaplanowała i zrealizowała cały program badawczy, przeprowadziła liczne i kompleksowe testy aktywności biologicznej uzyskanych związków. Raz jeszcze warto podkreślić aplikacyjny charakter wykonanych badań, co napawa optymizmem dla wykorzystania potencjału polskich naukowców w opracowywaniu nowych produktów, rozwiązań i technologii. Praca stanowi istotne rozszerzenie wiedzy na temat syntezy i właściwości cieczy jonowych zawierających kationy oparte na strukturze bicyklicznej diaminy DABCO oraz możliwości ich wykorzystania w zakresie agrochemii.

Jestem przekonany, iż przedstawiona mi do oceny praca doktorska Pani mgr inż. Anny Turguły spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę *Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce* z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.), wobec czego składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczanie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, dnia 08 sierpnia 2022 r.



Centrum Zaawansowanych Technologii UAM
Laboratorium Stosowanej i Zrównoważonej Katalizy
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
NIP 777 00 06 350, REGON 000001293
tel. +48 502 607 516, + 48 61 829 18 77
e-mail: jedrzejw@amu.edu.pl