

Poznań, dnia 15.05.2024 r.

Marta Wojcieszak
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie cieczy jonowych”

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP
Promotor pomocniczy: dr inż. Anna Syguda

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

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

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

znane ze stanu techniki i nauki. Podkreślono także, że spostrzeżenia autorów publikacji mogą mieć istotne znaczenie dla spełnienia wyzwań środowiskowych i potrzeb rolnictwa w przyszłości.

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

Publikacja P4 pt. *Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents* (M. Wojcieszak*, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna* J. Mol. Liq. 383 (2023) 1-10) poświęcona została aktywnym powierzchniowo cieczom jonowym (ang. *Surface Active Ionic Liquids, SAILS*) na bazie imidazolu, w których to anion 4-chlorofenoksyoctanowy zaliczany jest do grupy aktywnych herbicydowo. Na etapie projektowana SAILS skupiono się na wpływie podstawników będących częścią amfifilowej struktury kationu. Zatem różnice we właściwościach powierzchniowych i fitotoksyczności badanych związków tłumaczono właśnie wpływem podstawników. Wykonane analizy doświadczalne, chociażby w postaci wyznaczenia momentów dipolowych, zestawiono z teoretycznymi badaniami, co jest bardzo potrzebne w sytuacji chęci uzyskania kompleksowego spojrzenia na nowo zsyntezowane związki. Najwyższe wartości kąta zwilżania (ang. *Contact Angle, CA*) obserwowano dla związków o momentach dipolowych większych niż 20 Debye. Zwilżalność powierzchni liści również została zbadana, co pomogło wykazać, że te SAILS mogą być potencjalnym kandydatem do bycia skutecznym środkiem ochrony roślin.

Publikacja P6 pt. *Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties* (M. Wojcieszak, D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna* Molecules 29 (2024) 1-17) to pewnego rodzaju podsumowanie zachowania amfifilowych ILs o właściwościach herbicydowych. W tym przypadku zsyntezowane związki podzielono na SAILS i powierzchniowo aktywne czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *Quaternary Ammonium Salts, QASs*), w oparciu o analizę termiczną. Przeprowadzone badania pokazują, że zsyntetyzowane związki wykazują wyższą aktywność niż ich analogi komercyjne, takie jak chlorek didodecyldimetyloamoniowy (DDAC) i bromek dodecylotrimetyloamoniowy (C₁₂TAB), dla których wartości krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration, CMC*) wynoszą odpowiednio 2 i 15 mM. Skuteczność właściwości

przeciwdrobnoustrojowych zsyntetyzowanych związków opiera się na ich hydrofobowym charakterze amfifilowego kationu, towarzyszącemu efektowi cut-off. Ponadto, najlepszą zwilżalność powierzchni liści zaobserwowano przy 25°C w porównaniu do badań przeprowadzonych w temp. 15 czy 5°C, co może mieć istotne znaczenie w kontekście aplikacji syntezowanych związków.

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

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

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

.....
data i podpis autora