

## OCENA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Wojcieszak

pt. „*Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie cieczy jonowych*”

Przedłożona do oceny praca doktorska została wykonana przez mgr inż. Martę Wojcieszak na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Promotorem pracy jest dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP, a promotorem pomocniczym dr inż. Anna Syguda.

Podstawą wydania opinii jest pismo Pani Dziekan Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek z dnia 21 maja 2024 r. (RD-8/1/2024).

Głównym celem dysertacji było zbadanie właściwości nowych, biologicznie aktywnych cieczy jonowych, koncentrując się na ich aktywności powierzchniowej oraz właściwościach zwilżających. Dokonano także analizy korelacji między aktywnością biologiczną a właściwościami powierzchniowymi tych cieczy. Tematyka badań jest nowoczesna i aktualna, odpowiada na priorytetowe wyzwania przemysłu w zakresie poszukiwania nowych, zrównoważonych materiałów, w tym w produkcji związków wysokomarżowych oraz leków dla przemysłu farmaceutycznego. Dokładna charakterystyka nowych materiałów jest kluczowa i wymaga wysokich standardów analitycznych. Wyniki badań uzyskane w niniejszej dysertacji otwierają możliwości zastosowania dobrze zdefiniowanych cieczy jonowych w takich dziedzinach jak rolnictwo, medycyna i farmacja.

Oczekuje się, że światowy rynek produkcji cieczy jonowych osiągnie wartość około 118,7 miliona USD do 2033 roku, w porównaniu do 47,9 miliona USD w 2023 roku, rosnąc w tempie CAGR 9,5%. Zapotrzebowanie na ten produkt ma wzrosnąć ze względu na rosnącą świadomość ekologiczną i rozwój zielonej chemii. Niemniej jednak produkcja wysokiej jakości, ekonomicznie opłacalnych cieczy jonowych nadal stanowi kluczowe wyzwanie. Tak więc przedłożona do oceny praca doktorska

była zarazem dużym wyzwaniem badawczym. Jest to przykład ciekawego i starannie zaplanowanego projektu badawczego, którego wyniki wnoszą istotny wkład do rozszerzenia wiedzy na temat właściwości cieczy jonowych. Rezultaty pracy są bazą dla przyszłych zastosowań. Uważam, że postawiony przez Doktorantkę ambitny cel pracy został osiągnięty na wysokim poziomie naukowym.

Przedstawiony do oceny przewodnik ma formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowym. W przewodniku Doktorantka zawarła następujące rozdziały: streszczenie, abstrakt, wprowadzenie, cel pracy, opis najważniejszych osiągnięć zawartych w publikacjach: charakterystyka cieczy jonowych o aktywności herbicydowej oraz przeciwdrobnoustrojowej, podsumowanie, literatura, aktywność naukowa oraz oświadczenia współautorów. Przewodnik został starannie i przejrzyście przygotowany, a obfita oprawa graficzna ułatwia śledzenie prezentowanych wyników.

Spójny tematycznie zbiór artykułów zatytułowany "*Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie cieczy jonowych*" stanowi sześć publikacji w czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania. Sumaryczny IF prac zaliczonych do cyklu wynosi 34,297. Należy podkreślić, że sumaryczna liczba punktów przyznanych przez MEiN wynosi 680, w tym dwie prace zamieszczone w czasopiśmie za 140 punktów. Prace zostały opublikowane w latach 2022-2024. Na uznanie zasługuje fakt, że w każdym przypadku Doktorantka jest pierwszym autorem, a w trzech publikacjach autorem korespondencyjnym, co świadczy o jej dominującym wkładzie w wykonywanie badań. Doktorantka deklaruje swój udział w każdej z sześciu publikacji w formułowaniu idei i celu badań oraz ich wykonaniu. Natomiast Pani promotor pracy dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP, zadeklarowała, że jej wkład obejmował konsultacje naukowe podczas powstawania publikacji, pomoc merytoryczną podczas konceptualizacji badań a także weryfikację pod kątem naukowym końcowej wersji manuskryptów.

Wyniki badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały opublikowane w uznanych czasopiśmie: trzy prace w *Journal of Molecular Liquids*, jedna praca w *RSC Advances* i jedna praca w *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Mogą one zainteresować nie tylko ekspertów z branży ale również szeroką społeczność naukową. Wyniki badań przedstawione w publikacjach wchodzących w cykl były podstawą 6 uzyskanych patentów oraz 5 posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Całościowy dorobek naukowy Doktorantki jest niesłychanie bogaty. Doktorantka jest również współautorem 20 innych niż w cyklu prac w czasopiśmie z listy JCR, 13 rozdziałów w recenzowanych monografiach pokonferencyjnych oraz 11 patentów i 19 zgłoszeń patentowych. Wygłosiła 21 komunikatów oraz zaprezentowała 33 postery na konferencjach międzynarodowych i krajowych. Otrzymywała 4 lata z rzędu stypendium naukowe finansowane przez Rektora Politechniki Poznańskiej dla najlepszych doktorantów. Uczestniczyła również w szkole letniej w ramach programu "REUNICE Doctoral Summer School on Sustainable Science". Wszystkie wymienione powyżej aktywności naukowe są niesłychanie ważne dla rozwoju znakomitej ścieżki naukowej. Ten imponujący dorobek naukowy uzyskany został przez Doktorantkę w tak młodym wieku i krótkim czasie!

Badania wykonane w ramach doktoratu są spójne, Doktorantka podjęła się trudnego wyzwania i konsekwentnie go realizowała. Przewodnik jest napisany ciekawie i poprawnie. Wydaje mi się jednak, że ideą przewodników po publikacjach jest dostarczenie ogólnych informacji pomagających lepiej zrozumieć ideę badań, ich wzajemne powiązanie oraz otrzymany rezultat. Szczegółowe informacje natomiast znajdują się w publikacjach źródłowych. Oczywiście nie ma żadnych formalnych wytycznych dotyczących sporządzania takiego przewodnika. Przygotowany przewodnik (choć nazywa umieszczona na pierwszej stronie brzmi „Rozprawa doktorska”) obejmuje 120 stron i gdyby nie brak części doświadczalnej mógłby z powodzeniem stanowić odrębną, klasyczną rozprawę doktorską.

Tematyka pracy jest bardzo szeroko opisywana w literaturze. Tak więc wybór cytowanych pozycji to trudne wyzwanie. Doktorantka odwołuje się do powyżej 200 pozycji. Ponownie, uważam, że w przewodniku powinny znaleźć się tylko te najważniejsze, co ułatwia szybki dostęp do tych najistotniejszych danych. Niemniej jednak ta uwaga w żaden sposób nie umniejsza wagi przewodnika.

Z przyjemnością czyta się wprowadzenie, w którym Doktorantka w sposób syntetyczny nakreśla problematykę badań opisując aktywne powierzchniowo cieczy jonowe oraz rolę aktywnych biologicznie cieczy jonowe dla agrochemii i medycyny. Doktorantka w sposób niezwykle uporządkowany przedstawia kolejne zagadnienia umieszczone w publikacjach z cyklu nawiązując do literatury i naświetlając wszystkie niezbędne problemy tak aby cel pracy i wyniki badań były zrozumiałe.

W przedstawionych do oceny publikacjach, analizowano zachowanie się amfifilowych cieczy jonowych zawierających grupy funkcyjne zlokalizowane zarówno w kationie jak

i anionie. Związki te zaliczane są do III generacji cieczy jonowych. Wyznaczono właściwości powierzchniowe niezbędne w ocenie aktywności biologicznej cieczy jonowych. Publikacje P1, P3, P4 i P6 dotyczą analizy aktywności powierzchniowej herbicydowych cieczy jonowych z kationem morfoliniowym, piperydyniowym, imidazoliowym, amoniowym oraz bisamoniowym. Natomiast w publikacjach P2 i P5 skupiono się nad amfifilowością cieczy jonowych w celu głębszego zrozumienia procesu hamowania rozwoju odpowiednich szczepów bakterii oraz grzybów. Synteza cieczy jonowych polegała na czwartorzędowaniu trzeciorzędowej aminy różnymi czynnikami czwartorzędowymi. W miarę potrzeby anion halogenkowy wymieniany był na inny anion o charakterze organicznym w reakcji metatezy z solą organiczną metalu jednowartościowego. Jako czynniki czwartorzędujące stosowano bromki alkilowe, chlorek benzylu, eter chlorometyloalkilowy oraz sulfid chlorometyloalkilowy. Aby otrzymać podwójne ciecze jonowe czynnikami czwartorzędowymi były a,w-dibromki alkilowe lub a,w-di(chlorometoksy)alkany. W wyniku syntez otrzymano 60 cieczy jonowych, których struktury zostały potwierdzone za pomocą widm  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR, natomiast ich czystość określono głównie za pomocą miareczkowania dwufazowego.

W szczególności w publikacji **P1** przedstawiono syntezę morfoliniowych cieczy jonowych zakwalifikowanych przez wzgląd na anion o właściwościach chwastobójczych do herbicydowych cieczy jonowych. To pierwsze doniesienie dotyczące zwilżalności liści przez ciecze jonowe z anionami herbicydowymi. Ciecze jonowe na bazie morfoliny skutecznie zwilżają liście chwastów bez negatywnego wpływu na pszenicę, co potwierdzono mikroskopią sił atomowych (AFM). HILs z anionami fenoksy kwasowymi są skuteczniejsze przeciw rzeżusze ogrodowej niż znane środki chwastobójcze.

Następnie w **Publikacji 3** podjęto innowacyjnej próby spływania HILs z powierzchni liści. Zaprojektowane HILs 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. 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. Dzięki analizie

obrazów AFM dostarczono konkretnych dowodów na to, że wydłużenie łańcucha alkilowego odgrywa istotną rolę w kształtowaniu właściwości powierzchniowych.

Publikacja **P4** koncentruje się na aktywnych powierzchniowo cieczach jonowych (SAILs) na bazie imidazolu, gdzie anion 4-chlorofenoksyoctanowy działa jako herbicyd. Badano wpływ podstawników w strukturze amfifilowego kationu na właściwości powierzchniowe i fitotoksyczność SAILs. Przeprowadzono analizy doświadczalne, takie jak wyznaczenie momentów dipolowych, i zestawiono je z badaniami teoretycznymi. Związki o momentach dipolowych większych niż 20 Debye miały najwyższe kąty zwilżania. Badania zwilżalności powierzchni liści wykazały, że SAILs mogą być skutecznymi środkami ochrony roślin.

Publikacja **P6** podsumowuje zachowanie amfifilowych ILs o właściwościach herbicydowych. Zsyntezowane związki podzielono na SAILs i powierzchniowo aktywne czwartorzędowe sole amoniowe (QASs) na podstawie analizy termicznej. Badania wykazały, że związki te mają wyższą aktywność niż ich analogi komercyjne, takie jak DDAC i C12TAB, których wartości CMC wynoszą odpowiednio 2 i 15 mM. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe wynikają z hydrofobowego charakteru amfifilowego kationu oraz efektu cut-off. Najlepszą zwilżalność powierzchni liści zaobserwowano przy 25°C, co jest istotne dla aplikacji tych związków.

W publikacji **P2** 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** przedstawiono SAILs (z wiązaniem amidowym, amidquaty) i QASs (z wiązaniem estrowym, esterquaty) bazujące 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.

Wszystkie publikacje stanowiące cykl zostały poddane recenzji i opublikowane w czasopiśmie z listy JCR o wysokich współczynnikach oddziaływania. Dlatego też rola recenzenta jest ograniczona i polega na wyszczególnieniu i ocenie istotnych osiągnięć naukowych. Za najważniejsze osiągnięcia oraz elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- otrzymanie z wysoką czystością 60 soli, zakwalifikowano do cieczy jonowych lub do czwartorzędowych soli amoniowych na podstawie pomiaru temperatury topnienia,
- uzyskanie wysokich parametrów aktywności powierzchniowej cieczy jonowych z kationem morfoliniowym, imidazoliowym, bisimidazoliowym, piperydyniowym, amoniowym oraz bisamoniowym, wyższych lub porównywalnych z klasycznymi kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi,
- zastosowanie innowacyjnej metody analizy zwilżalność lipofilowej powierzchni liści zarówno w położeniu statycznym, jak i dynamicznym,
- skorelowanie amfifilowej budowy cieczy jonowych z obniżeniem napięcia powierzchniowego wody stymulując działanie substancji czynnej w preparacie opryskowym,
- skorelowanie współzależności między aktywnością powierzchniową a herbicydową cieczy jonowych, która ukazuje rolę amfifilowości związku biologicznie czynnego w efektywnym działaniu, wyrażanym poprzez zwiększone powinowactwa do lipofilowej tkanki roślinnej,
- wydłużenie interakcji z materiałem biologicznym co zmniejsza ilość dawek stosowanego preparatu, obniżając jego negatywny wpływ na środowisko oraz koszty związane z aplikacją,
- wyselekcjonowanie perspektywicznych związków występujących poniżej efektu *cut-off*.

Podczas czytania pracy szukałam odpowiedzi na następujące kwestie:

- Czy można już na tym etapie badań zgrubnie ocenić czy opisane ciecze jonowe są perspektywiczne dla komercyjnych zastosowań?
- Jakie mogą pojawić się problemy przy komercyjnym zastosowaniu cieczy jonowych?
- Czy opracowanie ciecze jonowe mogą konkurować z innymi związkami opisanymi w literaturze lub stosowanymi w praktyce?

Doktorantka wykazała się wysokimi kwalifikacjami projektowania i prowadzenia eksperymentów w laboratorium chemicznym. Na wyróżnienie zasługuje fakt, że otrzymane wyniki badań zostały w sposób bardzo dokładny opisane i bardzo przejrzysto zobrazowane, co świadczy o dobrym opanowaniu metod badawczych przez Doktorantkę. W końcu warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Wojcieszak, pt.: "*Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie cieczy jonowych*" stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgr inż. Martę Wojcieszak do dalszych etapów przewodu o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk chemicznych.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową pracy doktorskiej oraz jej aplikacyjny charakter, nowatorskie osiągnięcia, ponadprzeciętny dorobek naukowy uzyskany w tak krótkim czasie prowadzenia pracy naukowej, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

