

Lublin, dnia 12.07.2024 r.

RECENZJA**Rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Wojcieszak****pt.: „Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie cieczy jonowych”**

Podstawą recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Wojcieszak było pismo Pani prof. dr hab. inż. Ewy Kaczorek, Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej z dnia 21.05.2024 r. z prośbą o opracowanie recenzji pracy doktorskiej.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Marty Wojcieszak została wykonywana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pani dr hab. inż. Katarzyny Materny, prof. PP. Promotorem pomocniczym rozprawy była Pani dr inż. Anna Syguda. Recenzowana rozprawa dotyczy charakterystyki nowych, aktywnych biologicznie cieczy jonowych. Ciecze jonowe to nowoczesna, ciekawa a zarazem projektowalna klasa związków, gdzie poprzez odpowiedni dobór kationów i anionów, pochodzenia syntetycznego lub naturalnego, sterować można spektrum ich działania. Ze względu na ich unikatowe właściwości, a także możliwość ich klasyfikacji jako jako tzw. zielone rozpuszczalniki przyszłości, zaczęto je stosować w inżynierii chemicznej (separacja, ekstrakcja), w branży chemicznej (synteza organiczna, synteza nanomateriałów, reakcje katalizowane oraz reakcje polimeryzacji), w konwersji energii (baterie, ogniwa paliwowe, pochłaniacze ciepła) oraz biotechnologii (biokataliza, oczyszczanie biomolekuł, produkcja biopaliw).

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej zdecydowanie wpisuje się w obecnie obserwowane trendy naukowe i wchodzi w istotny obszar zrównoważonego gospodarowania zasobami przyrodniczymi, czyli skutecznego i efektywnego stosowania nowych preparatów chemicznych. Celem pracy była charakterystyka wybranych cieczy jonowych, zawierających amfifilowe kationy (morfoliniowy, piperydyniowy, imidazoliowy oraz amoniowy), w tym określenie ich aktywności powierzchniowej i właściwości zwilżających. Zbadano 60 cieczy jonowych



otrzymanych w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, w tym związki, których aktywność biologiczna jest związana z anionem pochodzenia herbicydowego. Etapem wieńczącym każdy cykl przeprowadzonych badań było zasugerowanie potencjalnych rozwiązań zastosowania otrzymanych związków.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim w formie opracowania, którego integralną część stanowi zbiór sześciu opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, dotyczących nowych cieczy jonowych i czwartorzędowych soli amoniowych, dla których właściwości powierzchniowe pełnią kluczową rolę w ocenie ich aktywności biologicznej. Są to następujące publikacje:

P1. M. Wojcieszak, B. Krupa, A. Syguda, F. Walkiewicz, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna*, Surface activity and phytotoxicity of morpholinium herbicidal ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 362 (2022) 1-14.

W pracy tej przedstawiono syntezę morfoliniowych cieczy jonowych zakwalifikowanych do HILs (Herbicidal Ionic Liquids, HILs) oraz kompleksowo omówiono ich aktywność powierzchniową. Wykazano min., że ciecze jonowe na bazie morfoliny są skuteczne w zwilżaniu powierzchni liści chwastów, nie wpływając negatywnie na powierzchnie liści pszenicy.

P2. M. Wojcieszak*, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, A. Syguda, K. Materna, Evaluation of antimicrobial properties of monocationic and dicationic surface-active ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 374 (2023) 1-8.

W publikacji tej zainteresowano się potwierdzeniem zależności pomiędzy 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.

P3. M. Wojcieszak*, A. Syguda, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Siwińska-Ciesielczyk, M. Wilkowska, M. Kozak, K. Materna, Synthesis and surface properties of piperidinium-based herbicidal ionic liquids as a potential tool for weed control, *J. Agric. Food Chem.* 71 (2023) 4550-4560.

W pracy tej podjęto się szczególnie nowatorskiego zagadnienia spływania HILs z powierzchni liści. 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.

P4. M. Wojcieszak*, A. Syguda, S. Zięba, A. Mizera, A. Łapiński, K. Materna*, Effect of surface-active ionic liquids structure in their synthesis, physicochemical properties and potential use as crop protection agents, *J. Mol. Liq.* 383 (2023) 1-10.

Publikację P4 poświęcono aktywnym powierzchniowo cieczom jonowym na bazie imidazolu, w których to anion 4-chlorofenoksyoctanowy zaliczany jest do grupy aktywnych herbicydowo. Wykazano, że otrzymane związki posiadają potencjał w skutecznej ochronie roślin.

P5. M. Wojcieszak, A. Syguda, M. Karolak, Ł. Pałkowski, K. Materna*, Quaternary ammonium salts based on caprylic acid as antimicrobial and surface-active agents, *RSC Adv.* 13 (2023) 34782-34797.

W publikacji tej 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.

P6. M. Wojcieszak, D.K. Kaczmarek, M. Karolak, Ł. Pałkowski, A. Lewandowska, A. Marcinkowska, K. Dopierała, K. Materna*, Surface-Active Ionic Liquids and Surface-Active Quaternary Ammonium Salts from Synthesis, Characterization to Antimicrobial Properties, *Molecules* 29 (2024) 1-17.

Pozycja ta to podsumowanie zachowania amfifilowych ILs o właściwościach herbicydowych. Wykazano, że zsyntetyzowane ILs wykazują wyższą aktywność niż ich analogi komercyjne, takie jak chlorek didodecyldimetyloamoniowy (DDAC) i bromek dodecylotrimetyloamoniowy (C₁₂TAB).

Wszystkie artykuły naukowe wchodzące w skład ocenianej rozprawy zostały opublikowane w latach 2022-2024 w czasopismach indeksowanych w bazie JCR. Sumaryczny IF tych prac wynosi 34,294, a liczba punktów MNiSW 680. Prace te stanowią monotematyczny cykl publikacji. We wszystkich sześciu artykułach mgr inż. M. Wojcieszak jest pierwszym autorem, a w trzech z nich także autorem korespondencyjnym. Każda publikacja została opatrzona stosownymi oświadczeniami wszystkich Współautorów ze wskazaniem zakresu wykonanych prac. Z oświadczeń Autorki rozprawy wynika, że Jej udział we wszystkich publikacjach polegał na sformułowaniu idei i celu badań, określeniu aktywności powierzchniowej badanych związków, znacznym wkładzie w przygotowaniu manuskryptu czy odpowiedzi na uwagi recenzentów. W trakcie realizacji badań Autorka brała udział także w badaniach zwilżalności oraz interpretacji otrzymanych wyników. W związku z tym stwierdzam, że rola Autorki dysertacji w tworzeniu poszczególnych prac była bardzo duża, a związane z nią wszystkie działania spełniają wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora. Dodatkowo dobór czasopism oraz liczbę artykułów, w których przedstawiono wyniki związane z przedstawioną dysertacją oceniam bardzo wysoko.

Pragnę w tym miejscu wyraźnie podkreślić, iż w mojej opinii, dysertacja w postaci sześciu monotematycznych publikacji naukowych będących efektem badań w Zespole Badawczym kierowanym przez Panią Promotor, dr hab. inż. Katarzynę Maternę, prof. PP jest modelowa i może stanowić wzór dla innych grup badawczych. Podział obowiązków na poszczególnych członków Zespołu czy zakres wykonanych prac, zwłaszcza rola Doktorantki, został bardzo dobrze przemyślany i przygotowany, co jednoznacznie przełożyło się na powstanie pracy na bardzo wysokim poziomie merytorycznym.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska oprócz wykazu prac stanowiących jej podstawę (str. 6) i ich przedruków (str. 129) zawiera także streszczenie w języku polskim i angielskim oraz bardzo istotne moim zdaniem i wartościowe opracowanie, które składa się z logicznie, prawidłowo ułożonych i komplementarnych rozdziałów. W obszernym rozdziale 3 Doktorantka bardzo interesująco, szczegółowo, a zarazem bardzo czytelnie przedstawiła aktywne powierzchniowo ciecze jonowe, a także ciecze jonowe aktywne biologicznie w ujęciu medycznym i

agrochemii. Rozdział ten to bardzo dobre opracowanie mogące być bardzo istotnym i rzetelnym jednocześnie źródłem informacji dla czytelników, którzy dopiero rozpoczynają przygodę z cieczami jonowymi. Rozdział 5 pt.: „Opis najważniejszych osiągnięć zawartych w publikacjach” to bardzo rzeczowa i profesjonalna charakterystyka otrzymanych w trakcie realizacji pracy cieczy jonowych o aktywności herbicydowej i przeciwdrobnoustrojowej. Na zakończenie opracowania Doktorantka zamieściła podsumowanie (Rozdział 6) oraz literaturę (233 pozycje, Rozdział 7). Rozdział 8 (Aktywność naukowa) to bardzo istotne podsumowanie świadczące o dużej aktywności naukowej Doktorantki, która oprócz prac wchodzących w skład rozprawy w swoim dorobku posiada także inne bardzo cenne publikacje naukowe, rozdziały w recenzowanych monografiach pokonferencyjnych, czy też szereg patentów i zgłoszeń patentowych.

Podsumowując mogę stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została bardzo dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób logiczny i zrozumiały, a przedstawione rozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Przeprowadzone badania naukowe odznaczają się oryginalnością i nowatorskim podejściem, a także posiadają bardzo istotny aspekt praktyczny. Postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane. Strona graficzna recenzowanej pracy, a zwłaszcza schematy rysunki czy zdjęcia, zasługuje na ocenę celującą.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Wojcieszak zaliczam przede wszystkim:

1. Wykazanie, że otrzymane związki z kationem morfoliniowym (1-18), imidazoliowym (19-23,36-40), bisimidazoliowym (24-28), piperydyniowym (29-35), amoniowym (41-57) oraz bisamoniowym (58-60) posiadają aktywność powierzchniową na poziomie wyższym lub porównywalnym z klasycznymi kationowymi związkami powierzchniowo czynnymi.

2. Opracowanie ścisłej korelacji między wartościami parametrów, odpowiednio CMC lub γ CMC a MIC, a w konsekwencji wyselekcjonowanie związków występujące poniżej efektu *cut-off*, co ma istotne praktyczne znaczenie.

3. Przeprowadzenie analizy zwilżalności powierzchni liści, zarówno w położeniu statycznym, jak i dynamicznym, przez związki zawierające anion pochodzenia herbicydowego (1-18, 36-40, 29-35 oraz 55-60).

4. Stwierdzenie korelacji pomiędzy aktywnością powierzchniową a herbicydową, która ukazuje rolę amfifilowości związku biologicznie czynnego w efektywnym działaniu, wyrażanym poprzez zwiększone powinowactwo do lipofilowej tkanki roślinnej.

Pomimo ogólnej bardzo wysokiej oceny rozprawy w jej treści można się doszukać elementów budzących pewne wątpliwości lub niedosyt informacji:

1. Na str. 27 Autorka pisze: „W literaturze naukowcy przedstawiają zależność redukcji suchej masy od wartości kąta zwilżania [50,57,58]”. W jakich procesach ta redukcja ma znaczenie?
2. Na str. 30 czytamy: „Bormashenko i in. [68] opisują, że zmiany między poszczególnymi stanami są nieodwracalne, a towarzyszą im występujące ograniczenia energii powierzchniowej”. Co Autorka rozumie przez ograniczenia?
3. Na str. 54 Autorka pisze: „Praktycznie wszystkie badane próbki tworzą charakterystyczne symetryczne osady o kształcie okrągłym lub wydłużone, kolistokształtne formy prętowe...cząsteczki surfaktantu osadzone na powierzchni miki tworzyły tzw. „wyspy” o jednakowej wysokości. Na podstawie pomiarów rozkładu wysokości tych mikrostruktur Na str. 56: „zaobserwowano obiekty równomiernie rozłożone ...tworzy wydłużone, cylindryczne micelle o różnej długości”. W mojej opinii bardziej adekwatne byłoby stosowanie określenia „mikrostruktury” lub „agregaty”, tak jak to ma miejsce na str. 60: „agregatów mikrostrukturalnych”. Czy Autorka porównywała morfologię mikrostruktur na powierzchni miki z powierzchnią czystej miki?
4. Na str. 62 Autorka pisze: „wysokie wartości maksymalnego nadmiaru powierzchniowego i niskie wartości minimalnej powierzchni sugerują, że aktywne powierzchniowo cząsteczki cieczy jonowych mają wysoką tendencję do adsorpcji na różnych granicach międzyfazowych, tj. na granicy powietrze-woda lub ciało stałe-woda”. W mojej opinii to

- ogólne stwierdzenie jest poprawne, ale w przypadku, gdy orientacja cząsteczek cieczy jonowych na granicy faz powietrze-woda lub ciało stałe-woda jest taka sama.
5. Na str. 71 Autorka pisze: „Innym interesującym parametrem opisującym aktywność powierzchniową jest ciśnienie powierzchniowe przy CMC (Π_{CMC}). Parametr ten wskazuje maksymalną redukcję napięcia powierzchniowego spowodowaną rozpuszczeniem cząsteczek związku”. Co Autorka rozumie przez rozpuszczanie cząsteczek przy CMC?
 6. Na str. 92 Autorka pisze: „...w porównaniu z wynikami wartości CMC, wartości CMC mogą wykazywać bardziej niezależny niż kooperatywny efekt...” Co Autorka rozumie przez efekt kooperatywny?

Niestety Doktorantka nie uniknęła pewnych niedociągnięć związanych z poprawną edycją tekstu np. niejednorodność w zapisie granic faz (str. 84 i 93), drobne błędy językowe („podstawników hydrofobowe” str. 38, „izotermy napięcia powierzchniowych” str. 50, „interfejsach” str. 94) czy błędny zapis jednostki ΔG_{ads}^0 w Tabeli 3, str. 51. Na stronie 39 Autorka pisze o „swobodnej energii adsorpcji (ΔG_{ads}^0)”, zaś na str.27 „podatność do przyczepiania się” – w mojej opinii w pierwszym przypadku powinno stosować się standardową swobodną energię Gibbsa, a w drugim raczej „przylegania” lub „adhezji”.

Podsumowując uważam, że wymienione uwagi nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej wysoce pozytywnej oceny pracy. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Wojcieszak jest dziełem o bardzo istotnych walorach zarówno poznawczych, ale także i aplikacyjnych. Z materiału zawartego w rozprawie wynika, że prace prowadzone były konsekwentnie i obejmowały wiele bardzo ważnych etapów. Na uwagę zasługuje fakt prowadzenia niezwykle trudnych w wykonaniu, a także interpretacji badań zwilżalności materiału roślinnego. Cel pracy został osiągnięty, a wyniki badań przedstawione w poszczególnych publikacjach stanowią spójne, rzeczowe i cenne opracowanie.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Marty Wojcieszak zatytułowana „Właściwości powierzchniowe aktywnych biologicznie cieczy jonowych” spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, z dnia 20 lipca 2018 r. (t.j. dz. U. 2022, poz. 574 z późn. zm.) i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne.

Jednocześnie biorąc pod uwagę niezwykłą aktualność podjętej tematyki badawczej, a także wielotorowość, wysoki poziom, oryginalność i ilość prowadzonych w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej badań o istotnym potencjale aplikacyjnym składam do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Wojcieszak.

Katarzyna Szymczyk