UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU
Wydział Chemii, Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu
Prof. zw. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski; maciejm@amu.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Tomasza Rzemienieckiego zatytułowanej „Aktywne biologicznie ciecze jonowe z kationami pochodzącymi od chininy i diglikoloaminy"

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat, jednymi z najprężniej rozwijających się i wzbudzających ogromne zainteresowanie związków chemicznych są bez wątpienia ciecze jonowe. Ze względu na swoje szczególne właściwości i szerokie spektrum zastosowań ciecze jonowe już kilka lat temu zostały wybrane jako jeden z 20 materiałów przyszłości o największym potencjale aplikacyjnym. Nic dziwnego, że obecnie liczba publikacji dotyczących cieczy jonowych przekroczyła już 100 tys. a każdego roku mamy około 9 tys. nowych doniesień. Tak duże i ciągle utrzymujące się zainteresowanie cieczami jonowymi wynika głównie z ich unikatowych właściwości ale także z ich ewoluowania i przystosowywania do wymogów i oczekiwań. Pod koniec ubiegłego wieku najczęściej podkreślaną cechą cieczy jonowych była ich niska prężność par i wysoka stabilność termiczna. Tym samym miały one być zieloną alternatywą do powszechnie stosowanych rozpuszczalników organicznych. Ale wraz z nowym tysiącleciem zaczęło się pojawiać coraz więcej głosów krytycznych, wskazujących na toksyczność, niską biodegradowalność (lub jej brak) złożoną i w wielu przypadkach generującą odpady syntezę a także wysokie koszty otrzymywania cieczy jonowych. Te wszystkie uwagi sprawiały, że pojęcie „zielona alternatywa" zaczynało tracić na wartości. Jednakże dzięki zdolnościom ewolucyjnym ILs, po krótkim okresie zastoju zaczęły pojawiać się prace zmierzające do usprawnienia metod syntezy, wykorzystania biodegradowalnych i nietoksycznych surowców, znacznego ograniczenia odpadów, itp. Zmieniło się także podejście w doborze surowców do syntez, które coraz częściej są związkami pochodzącymi ze źródeł bio-odnawialnych. W tym celu coraz częściej stosuje się jako prekursory kationów pochodne choliny lub lignin natomiast jako anionów karboksylany kwasów tłuszczowych, lewuliniany lub mleczany. Niezależnie, można stwierdzić, że kolejny etap przystosowania cieczy jonowych do oczekiwań i działań pro środowiskowych pozwolił na dalszy wzrost zainteresowania cieczami jonowymi i wskazywaniu ich kolejnych kierunków zastosowań.

Tematyka pracy doktorskiej wykonywanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka, dotyczy syntezy cieczy jonowych, tzw. 3. generacji, określenia ich właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej, i jest ściśle

osadzona w problematyce badawczej realizowanej od wielu już lat w Zespole Pana Profesora, który posiada światową renomę i szereg spektakularnych osiągnięć w tej dziedzinie.

Zasadniczym celem pracy sformułowanym przez Doktoranta była synteza i charakterystyka właściwości fizykochemicznych nowych cieczy jonowych zawierających kationy pochodzące od diglikoloaminy lub chininy, które będą wykazywały aktywność biologiczną i będą ekologiczną alternatywą środków ochrony roślin. Stale rosnące zapotrzebowanie na żywność jest ważnym czynnikiem wymuszającym zwiększenie efektywności metod agrotechnicznych. Jednak nowoczesne i zintensyfikowane uprawy wielko powierzchniowe często prowadzą do problemów związanych z ekspozycją roślin na czynniki obniżające plony. Dlatego cały czas poszukuje się bezpieczniejszych dla środowiska i konsumentów metod ochrony roślin. Wyzwania, stojące przed współczesnym rolnictwem, wymagają nowych i bardziej wyrafinowanych metod ochrony roślin. Tematyka rozprawy Pana mgra inż. Tomasza Rzemienieckiego jest więc ważna i aktualna nie tylko z naukowego punktu widzenia, ale również z punktu widzenia współczesnego rolnictwa w związku z potrzebą optymalizacji produkcji w różnych warunkach produkcyjnych.

Recenzowana praca została przedstawiona w klasycznej formie składającej się z 8 zasadniczych części: wprowadzenia, części teoretycznej, celu pracy, części doświadczalnej, omówienia wyników, podsumowania i wniosków, literatury oraz streszczenia. Uzupełnieniem jest podsumowanie aktywności naukowej Doktoranta a także aneks (w formie elektronicznej) zawierający większość danych analitycznych.

Część literaturowa jest podporządkowana wspomnianemu wyżej celowi pracy i stanowi przegląd literatury n/t cieczy jonowych 3. generacji oraz choliny i chininy i ich pochodnych jako głównych prekursorów do syntezy tytułowych cieczy jonowych. Obszerny przegląd literatury, który sumarycznie obejmuje 275 pozycji został przedstawiony bardzo starannie i rzeczowo, stanowiąc spójną całość, co dowodzi, że Doktorant doskonale rozumie poruszaną tematykę i z łatwością łączy poszczególne doniesienia literaturowe. Należy także podkreślić, że opracowanie zostało przedstawione w bardzo przejrzystej i zrozumiałej formie i czyta się je z bardzo dużym zainteresowaniem co nie jest częstym zjawiskiem w przypadku rozpraw doktorskich.

Część doświadczalna jest integralnie związana z aneksem, w którym znajdują się wszystkie istotne informacje dotyczące spisu odczynników oraz wszystkich wyników analitycznych i szczegółów dotyczących kolejnych etapów badań. Jest to bardzo dobre rozwiązanie, gdyż biorąc pod uwagę objętość obecnej dysertacji to dołożenie wszystkich danych z aneksu spowodowałoby znaczne jej zwiększenie a to z pewnością wpłynęło by negatywnie na jej przejrzystość. Natomiast w samej części doświadczalnej zostały zamieszczone ogólne metodyki przygotowania surowców i syntez poszczególnych rodzajów cieczy jonowych a także opisy technik analitycznych wykorzystywanych do ich charakterystyki oraz badania aktywności biologicznej.

Część badawcza składa się z 7 zasadniczych elementów, w których zostały omówione syntezy i wyniki badań właściwości fizykochemicznych oraz biologicznych pojedynczych, podwójnych i wielokrotnych cieczy jonowych (ze stałym i zmiennym stosunkiem molowym anionów), w których kationami były pochodne diglikoloaminy lub chininy. W początkowym etapie przeprowadzono syntezy 13 czwartorzędowych bromków amoniowych, w oparciu o reakcję dimetylodiglikoloaminy lub chininy z 1-bromoalkanami, różniącymi się długością łańcucha alkilowego (od C4 do C16). Powyższe pochodne użyto do syntezy cieczy jonowych stosując dwie metody: jednoetapową reakcję metatezy, w której sól amoniowa reagowała z solą potasową odpowiedniego kwasu, lub dwuetapową metodę w której poprzez zastosowanie zasadowej żywicy jonowymiennej przekształcano bromek w wodorotlenek a w kolejnym etapie zobojętniano go odpowiednim kwasem. Druga metoda okazała się szczególnie efektywna i umożliwiła syntezę cieczy jonowych o wysokiej czystości z praktycznie ilościowymi wydajnościami. Anionami w powyższych cieczach były pochodne kwasów (wykazujących właściwości herbicdyowe) syntetycznych: kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), kwasu (R)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowego (MCPP-P) lub kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (dikamby), oraz naturalnych: kwasu indolilo-3-masłowego, teofiliny, kwasu (S)-migdałowego lub kwasu indolilo-3-octowego. W ten sposób otrzymano 28 cieczy pojedynczych (16 z kationami pochodzącymi od diglikoloaminy i 12 z kationami pochodzącymi od chininy) oraz 20 cieczy wielokrotnych zawierających 2 lub 3 aniony herbicydowe. Wśród nich 11 cieczy miało stałe stosunki molowe anionów (odpowiadające udziałom w mieszankach herbicydów w produktach komercyjnych) natomiast 9 podwójnych cieczy jonowych miało zmienny udział anionów MCPA i dikamby. Wszystkie wytworzone ciecze jonowe zostały scharakteryzowane spektroskopowo ^{1}H i ^{13}C NMR oraz poddane badaniom ich właściwości fizykochemicznych (lepkość gęstość, współczynnik refrakcji, rozpuszczalność) a także analizie termicznej (TG i DSC) oraz właściwości powierzchniowych (krytyczne stężenie micelizacji CMC, napięcie powierzchniowe, kąt zwilżania). Analiza tak obszernej grupy pochodnych dostarczyła wielu interesujących danych i stwierdzenia zależności wpływu struktury zarówno kationu jak i anionu cieczy jonowej na poszczególne właściwości. Dzięki uzyskanym wyników można projektować ciecze jonowe o pożądanych właściwościach, posiadających odpowiednią lepkość i rozpuszczalność, odporność termiczną lub wykazujących aktywność powierzchniową i tym samym mogących zastępować adiuwanty.

Z pewnością najciekawszą częścią badań wykonanych w ramach niniejszej rozprawy było określenie właściwości biologicznych wszystkich wytworzonych cieczy jonowych. Wszystkie pojedyncze ciecze jonowe wykazały właściwości herbicydowe, przy czym zauważono, że znacznie wyższą aktywność wykazały ciecze zawierające w kationie podstawnik oktylowy lub dłuższy. W przypadku cieczy podwójnych wykazano synergistyczne działanie obu anionów i znacznie

lepsze działanie chwastobójcze przy niższej dawce substancji aktywnej, w porównaniu do preparatów komercyjnych.

Dla cieczy na bazie pochodnych chininy zbadano także aktywność antyfidantną wobec wołka zbożowego. W tym przypadku wykazano, że krótszy podstawnik alkilowy w kationie powodował wyższa aktywność. Najlepszym antyfidantem okazał się teofilinian 1-butylochininy. Ponadto poprzez analizę składu chemicznego sałaty stwierdzono, że dodatek do pożywki hydroponicznej 1-alkilochininy z anionem indolilo-3-octanowym może, w zależności od długości podstawnika alkilowego w kationie, zwiększać zawartość różnych mikroelementów w roślinie.

Na podstawie powyższych wyników można stwierdzić, że badane związki wykazują różnorodną aktywność biologiczną a zatem są przedstawicielami cieczy jonowych 3. generacji a przede wszystkim umożliwiają ekologiczne metody ochrony roślin i upraw. Tak systematyczne badania wykonane na obszernej grupie związków a przede wszystkim wnikliwa i prawidłowa interpretacja uzyskanych danych analitycznych sprawia, że trudno jest mieć uwagi merytoryczne. Zaintrygowały mnie zaobserwowane anomalie lepkości (jej zmniejszenie przy długich podstawnikach alkilowych), które wystąpiły dla cieczy wielokrotnych, dlatego prosiłby aby w ramach dyskusji Doktorant rozwinął ten temat i zasugerował jakie dodatkowe badania chciałby przeprowadzić aby wyjaśnić to zjawisko. Ponadto, biorąc pod uwagę duży potencjał aplikacyjny uzyskanych wyników chciałbym dowiedzieć się jakie są możliwości ich komercjalizacji. Czy planowane są badania na innych typach roślin?

Oceniając formę przedstawionej pracy mogę jednoznacznie stwierdzić, że praca doktorska mgra inż. Tomasza Rzemienieckiego jest napisana przejrzyście, bardzo starannie i trzeba było się bardzo natrudzić aby znaleźć drobne uchybienia. Są to głownie błędy literowe, które pomijam. Na uwagę zasługuje strona graficzna, która dodatkowo uwypukla najistotniejsze elementy pracy.

Recenzowaną pracę oceniam bardzo wysoko. Koncepcja pracy jest dojrzała i bardzo dobrze przemyślana. Łączy aspekty badań syntetycznych, analitycznych i aplikacyjnych. Uzyskane wyniki stwarzają możliwość ich wykorzystania do wytwarzania nowoczesnych ekologicznych i znacznie efektywniejszych środków ochrony roślin.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr inż. Tomasz Rzemieniecki wykonał bardzo obszerne badania eksperymentalne przy zastosowaniu szerokiej gamy nowoczesnych technik, zarówno syntetycznych jak i analitycznych. Interpretacja wyników badań świadczy o bardzo dobrym opanowaniu przez Doktoranta tych technik. Jego zdolności eksperymentatorskie zaowocowały wytworzeniem dużej liczby nowych związków o dużym potencjale aplikacyjnym, które zostały w pełni scharakteryzowane. Wartość uzyskanych wyników i ich element nowości zostały już zweryfikowane, czego przejawem jest znaczący dorobek publikacyjny, w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz liczne patenty i zgłoszenia patentowe.

Reasumując, praca doktorska mgra inż. Tomasza Rzemienieckiego wzbogaca w istotny sposób zasób wiedzy o syntezie, właściwościach, aktywności biologicznej cieczy jonowych. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę ogromną pracę doświadczalną, dobrze zaplanowaną i wykonaną przez Autora a także Jego imponujący dorobek naukowy, uważam, że recenzowana przeze mnie rozprawa zasługuje na wyróżnienie. Dlatego zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o rozpatrzenie mojej propozycji wyróżnienia rozprawy doktorskiej mgra inż. Tomasza Rzemienieckiego.

Poznań, 04.01.2021.