1. **INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ im. Ignacego Mościckiego w Warszawie**

2. **POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY**

ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel.: (22) 6213115;(0-22) 234 7461
fax: (22) 6282741
E-mail: Ula@ch.pw.edu.pl

ul. Rydygiera 8
01-793 Warszawa
tel.: (22) 568 20-63
E-mail: Urszula.Domanska-Zelazna@ichp.pl

Prof. zw. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna

Warszawa, dn. 24 Maja 2018 r.

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Rafała Gisztera na temat „Amoniowe ciecze jonowe z herbicydowymi anionami"

Praca doktorska Pana mgr inż. Rafała Gisztera wpisuje się w obszar szerokich badań nad amoniowymi cieczami jonowymi, wykonywanych w znanej na świecie i w kraju grupie badawczej Prof. dr hab. Juliusza Pernaka.

Celem recenzowanej pracy było opracowanie syntez i wykonanie syntez nowych amoniowych cieczy jonowych, wykazujących aktywność biologiczną z możliwością zastosowania ich jako środki chwastobójcze. Podstawą była synteza, identyfikacja związków otrzymanych i badania czystości, zbadanie ich podstawowych właściwości fizyko-chemicznych, badania DSC temperatury topnienia, przemian fazowych i temperatury rozkładu czyli stabilności termicznej, badania rozpuszczalności oraz zastosowania w kierunku niszczenia chwastów w uprawach, czyli zastosowanie cieczy jonowych jako środki ochrony roślin – herbicydy. Wiadomym jest, że najskuteczniejsza ze znanych metod, chemiczna ochrona roślin, musi stawiać czoła coraz większym wymaganiom. Środki ochrony roślin poza skutecznością powinny być bezpieczne, biodegradowalne, nietoksyczne oraz najlepiej, aby były pochodzenia naturalnego i o sprawdzonym oddziaływaniu na środowisko naturalne. Zespół Prof. J. Pernaka jest przodującym w badaniach nad herbicydowymi cieczami jonowymi. Wiadomym jest, że herbicydowe ciecze jonowe poza wysoką aktywnością chwastobójczą charakteryzują się także wieloma innymi korzystnymi właściwościami. Mogą one być stosowane w obniżonych dawkach, wykazywać obniżoną toksyczność, zmniejszenie migracji w środowisku, czy polepszenie biodegradowalności.

W pracy otrzymano 66 nowych związków amoniowych-herbicydowych z różnymi kationami i anionami oraz wiele związków pośrednich, chlorków i bromków. Zbadano ich podstawowe właściwości fizyczne, spektroskopowe, chemiczne i biologiczne. Wyznaczono doświadczalnie temperaturę topnienia, temperaturę rozkładu, temperaturę zeszklenia, punktową rozpuszczalność w wodzie i typowych rozpuszczalnikach organicznych, gęstość, współczynnik refrakcji. Wykonano widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^{1}H i ^{13}C NMR, i ich czystości, wykorzystując analizę elementarną. Zaprojektowano wykonanie szeregu badań aktywności biologicznej syntezowanych cieczy jonowych pod kątem właściwości herbicydowych.

W części literaturowej rozprawy, napisanej poprawnym językiem polskim, opisano definicję cieczy jonowych, podstawowe syntezy, przybliżono ich właściwości fizykochemiczne i obszernie opisano ich możliwe zastosowania w różnych obszarach nauki i gospodarki. Opisano zastosowanie w elektrochemii, petrochemii-odsiarczaniu paliw, absorpcji CO_2, rozpuszczaniu celulozy, w reakcjach biochemicznych i w wielu innych. Przedstawiono opis cieczy jonowych, kationów i anionów, ich właściwości i zastosowania, w tym opis właściwości fizykochemicznych: temperatury topnienia, stabilności termicznej, gęstości, przeglądowi dotychczasowych badań, toksyczności. Część teoretyczna wprowadza w zagadnienia budowy cieczy jonowych i historii ich powstania od roku 1974 i historii kolejnych publikacji. Omawia problemy związane z oczyszczaniem nowych związków. Przedstawia konkretne wartości lepkości i gęstości dla różnych grup związków przytaczając jednocześnie zastosowania. Wspomina o produkcjach światowych z zastosowaniem cieczy jonowych. Przedstawia wnikliwy przegląd dotychczasowych osiągnięć zarówno pod względem syntezy jak i właściwości fizykochemicznych, struktury, toksyczności i możliwych zastosowań w różnych dziedzinach techniki i biotechnologii ze wskazaniem na literaturę. Wstęp przedstawia wzory chemiczne przykładowych związków. Jest również obszerne opracowanie (14 str) na temat herbicydów i ich zastosowań jako środki ochrony roślin. Część literaturowa zawiera wnikliwy przegląd literatury w dziedzinie wybranych cieczy jonowych i ich zastosowań (42 strony) oraz 184 pozycje literaturowe.

Opisano przeprowadzenie szeregu reakcji wymiany jonowej, w których jako prekursory wykorzystane zostały chlorki: diallilodimetyloamoniowy, poli(diallilodimetyloamoniowy), poli[etero di(ureileno-N,N'-dipropylo)-bis-dimetyloetylo-amoniowy], alkilotrimetyloamoniowe, dibromki alkilodiylobis-(decylodimetyloamoniowe), 3-oksopentametylo-1,5-bis(dimetyloalkiloamoniowe) oraz

3,6-dioksooktametyleno-1,8-bis(dimetyloalkiloamoniowe). Jako źródło anionów zaproponowano kwasy organiczne posiadające wysoką aktywność chwastobójczą. Wytypowano następujące kwasy: 2,4-dichlorofenoksyoctowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy, 3,6-dichlorobenzoesowy, (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy, 2-fosfonometyloaminooctowy oraz jednego przedstawiciela sulfonomoczników - metsulfuron metylu. Opisano zaplanowaną wymianę jonową w dwóch etapach. W pierwszym etapie wybrane chlorki i bromki poddane zostały reakcji z wodorotlenkiem potasu, tworząc wodorotlenki amoniowe. W drugim etapie otrzymane wodorotlenki zostały zobojętnione za pomocą roztworów wybranych kwasów herbicydowych. Następnie opisano jakie metody fizykochemiczne będą stosowane: rozpuszczalność w wodzie oraz popularnych rozpuszczalnikach organicznych, gęstość, współczynnik załamania światła, stabilność termiczną oraz przemiany fazowe.

W części doświadczalnej opisano w kolejnych rozdziałach syntezy z kationem diallilodimetyloamoniowym, poli(diallilodimetyloamoniowym), poli(diaminoeterowym), alkilotrimetyloamoniowym oraz bisamoniowym. Następnie omówiono wykonane analizy. Między innymi badano zawartość substancji kationowo czynnej za pomocą miareczkowania dwufazowego, opisanego w normie PN-EN ISO 2871-2: 2010. Oznaczenie wykonywano w układzie dwufazowym chloroform-woda, w obecności wskaźnika mieszanego, składającego się ze zmieszanych barwników anionowego (błękit sulfonowy, CAS: 129-17-9) i kationowego (bromek dimidiowy, CAS: 518-67-2). Błąd metody oznaczania zawartości substancji kationowo czynnej określony w normie wynosił 1,6 %. Wykonano widma protonowe i węglowe, analizę elementarną, chromatografię cienkowarstwową, analizę zawartości wody metodą Karla Fischera, współczynnik załamania światła, gęstość, rozpuszczalność w/g Vogela, badania termograwimetryczne rozkładu próbek oraz DSC przemian fazowych. Oddzielnie opisano badania szklarniowe aktywności chwastobójczej. Jako środki porównawcze zastosowano odpowiednio zarejestrowane w Polsce herbicydy:

a) Aminopielik Standard 600 SL - zawiera 2,4-D w postaci soli dimetyloamoniowej,

b) Chwastox Extra 300 SL - zawiera MCPA w postaci soli sodowo-potasowej,

c) Galmet 20 SG - zawiera metsulfuron metylu,

d) Roundup 360 SL - zawiera glifosat w postaci soli izopropyloamoniowej,

e) Dicamba 80% WG – zawiera kwas 3,6-dichlorobenzoesowy,

f) Mekoprop-P 600 SL – zawiera kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy.

Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do próbek kontrolnych.

Wykonano również badania polowe. Badania polowe przeprowadzono w latach 2010-2013 w Stacji Doświadczalnej Instytutu Ochrony Roślin w Winnej Górze (województwo wielkopolskie) na zbożach pszenicy ozimej, pszenicy jarej oraz jęczmienia jarego, które były uprawiane zgodnie z konwencjonalną praktyką rolniczą. Jako środki porównawcze zastosowano odpowiednio zarejestrowane w Polsce herbicydy: Aminopielik Standard 600 SL, Chwastox Extra 300 SL, Galmet 20 SG, Roundup 360 SL. Dla określenia skuteczności zwalczania chwastów zastosowano metodę polegającą na wizualnym oszacowaniu stopnia zniszczenia poszczególnych gatunków chwastów na każdym poletku, traktowanym badanym związkiem, w porównaniu do odpowiedniego poletka kontrolnego. Ocenę przeprowadzono po 2 tygodniach oraz po 4 tygodniach od daty wykonania zabiegu oprysku.

W rozdziale „omówienie wyników" omawiano koleje, zaproponowane grupy związków i prowadzone z nimi badania. Opisano syntezy soli z kationem diallilodimetyloamoniowym (7 nowych soli) z różnymi anionami, wydajności reakcji, postać-ciecz, zawartości wody (dość duże do 0.2 %), wyniki badań widm i inne. Następnie przedstawiono 7 nowych soli polimerowych z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym) i ich charakterystykę. Następnie przedstawiono 10 otrzymanych, nowych soli polimerowych z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym). Otrzymane polimerowe sole herbicydowe były w temperaturze pokojowej amorficznymi ciałami stałymi. Następnie przedstawiono sole (11) z kationem poli(diaminoeterowym) i dwoma anionami. Połączenie dwóch anionów o różnych mechanizmach działania z kationem polimerowym miało za zadanie wyeliminowanie zjawiska strącania i niemieszalności preparatów podczas przygotowywania oprysków. Jako prekursora do syntez używano dichlorek poli[eter di(ureileno-N,N'-dipropylo)-bis-dimetyloetyloamoniowy] dla uproszczenia, dichlorek poli(diaminoeterowym) (p-PEA). Kolejne sole z kationem alkilotrimetyloamoniowym (12) otrzymano z trzech chlorków alkilotrimetyloamoniowych: heksadecylotrimetyloamoniowy (CET), trimetylooktadecyloamoniowy (STE), dokozylotrimetyloamoniowy (BEH). Głównie uzyskano ciała stałe lub o dużej gęstości (maziste). Syntezowano 12 amoniowych soli z herbicydowymi anionami, w tym 4 sole z kationem dokozylotrimetyloamiowym. Po raz pierwszy do syntezy soli aktywnych herbicydowo wykorzystano kation o długości podstawnika alkilowego większej niż 22 atomy węgla. W dalszej części pracy uzyskano 5

nowych soli, chlorki i bromki z kationami bis amoniowymi, z których ostatecznie otrzymano 17 nowych bisamoniowych soli z herbicydowymi anionami.

Dla każdej z tych serii nowych soli wykonano badania fizykochemiczne, opisane wcześniej. Analizowano wydajność reakcji, temperaturę topnienia, widma NMR, ^{1}H NMR i ^{13}C NMR, TG/DTA, DSC, rozpuszczalność punktową w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych i inne. Dla związków ciekłych w temperaturze otoczenia wyznaczono gęstość i współczynnik refrakcji. Wszystkie badane ciecze wykazywały wartość współczynnika refrakcji wyższą od wody. W badanym zakresie temperatur dla każdej cieczy jonowej obserwowany był liniowy spadek wartości współczynnika wraz ze wzrostem temperatury. Najniższymi wartościami współczynnika w 20°C charakteryzowały się ciecze zawierające anion glifosatu, dla których wynosił on około 1,50. Najwyższy współczynnik refrakcji w tej temperaturze zaobserwowano dla cieczy z anionami 2,4-D (2), dikamby (3) i metsulfuronu metylu (5) około 1,54.

Ciecze z anionem herbicydowym charakteryzowały się gęstością wyższą od gęstości wody w przedziale od 1,135 do 1,244 $g \cdot cm^{-3}$ w temperaturze 20 °C. Wzrost temperatury powodował tradycyjnie zmniejszenie gęstości. Wartości dla (4-chloro-2-metylofenoksy)propionianu były o 0,109 $g \cdot cm^{-3}$ niższe niż dla 2,4-dichlorofenoksyoctanu.

W badaniach rozpuszczalności stwierdzono dobrą rozpuszczalność w wodzie dla chlorków i zmniejszenie rozpuszczalności soli po wymianie anionu. Stwierdzono dobrą rozpuszczalność wszystkich soli w metanolu i raczej ograniczoną w pozostałych rozpuszczalnikach.

W pomiarach kalorymetrycznych wykazano dobrą stabilność termiczną nowych związków. Określone wartości temperatur rozkładu 5% próbki wykazywały temperatury w zakresie od 122 °C do 210 °C a dla 50% masy próbki (T_{onset}) dla badanych cieczy jonowych mieściły się w przedziale od 200 °C do 422 °C dla soli z kationem diallilodimetyloamoniowym oraz z kationem poli(diallilodimetyloamoniowym). Uzyskane wyniki wskazywały na niższą stabilność związków zawierających anion glifosatu. Obecność glifosatu wpływała zdecydowanie na obniżenie temperatury początku rozkładu próbki. Temperatury zeszklenia zawierały się w zakresie od -65 °C do -8 °C soli z kationem diallilodimetyloamoniowym oraz w granicach od 16 °C do 48 °C dla soli kationem poli(diallilodimetyloamoniowym).

Podobnie przedstawiały się wyniki badań fizykochemicznych w pozostałych grupach związków. Temperatury topnienia soli z kationami alkilotrimetyloamiowymi zawierały się w granicach 57 °C do 101 °C.

Otrzymanie podwójnych bisamoniowych soli powoduje ograniczenie rozpuszczalności w pięciu rozpuszczalnikach organicznych. Obecność łącznika eterowego powodowała obniżenie rozpuszczalności w wodzie, co może powodować zmniejszenie rozpuszczalności preparatu w wodach opadowych i obniżenie rozprzestrzeniania się w środowisku naturalnym.

Głównym jednak celem pracy było badanie aktywności biologicznej. W grupie związków z kationem diallilodimetyloamoniowym wyniki wskazują na niemal dwukrotnie lepsze działanie chwastobójcze. Rośliną testową w badaniach szklarniowych był chaber bławatek (*Centaurea cyanus*). Na podstawie stopnia redukcji masy roślin określono skuteczność działania w porównaniu z zarejestrowanymi w Polsce preparatami zawierającymi aniony: MCPA (Chwastox Extra 300 SL), 2,4-D (Aminopielik Standard 600 SL), dikamby (Dicamba 80% WG), MCPP (Mekoprop-P 600 SL), metsulfuron metylu (Galmet 20 SG). Ciecze jonowe z anionem glifosatu w próbach na chwastach komosy białej (*Chenopodium* album) były również znacznie lepsze od Roundupu.

Aktywność biologiczna wybranych cieczy jonowych [DADMA][Glif] oraz [K][Glif] została dodatkowo sprawdzona w doświadczeniach polowych przeprowadzonych na ściernisku, powstałym po zbiorach pszenicy ozimej w latach 2012 oraz 2013 na zwalczaniu perzu właściwego. Wyniki uzyskane po 4 tygodniach i po 6 tygodniach były jednak gorsze od Roundupu 360 SL.

Podobnie przedstawiają się badania szklarniowe i polowe dla pozostałych związków. Wyniki działania nowych cieczy jonowych są na poziomie tym samym co związki rynkowe bądź lepszym. Ciecze z kationami alkilotrimetyloamoniowymi wykazały bardzo wysokie wartości aktywności herbicydowej zarówno w przypadku prób szklarniowych, jak i polowych. W przypadku cieczy z anionem MCPA i MCPP wszystkie ciecze okazały się bardziej aktywne w próbach polowych niż preparat komercyjny, osiągając skuteczność na poziomie 80%. Z kolei ciecze z anionem 2,4-D najwyższą aktywność uzyskały wobec chwastów przy długości łańcucha wynoszącej 18 atomów węgla.

Bisamoniowe ciecze jonowe okazały się skuteczne wobec samosiewów rzepaku ozimego. Wszystkie badane ciecze wykazały ponad trzykrotnie wyższą skuteczność zwalczania chwastów w porównaniu z preparatem porównawczym (Chwastox Ekstra 300 SL). Najwyższą skuteczność zanotowano dla połączenia anionów MCPA i dikamby, co może świadczyć o efekcie synergicznym tej pary anionów. Komosa biała była najskuteczniej zwalczana przez ciecze z anionem dikamby oraz połączenie anionów

MCPA i MS-M. Wysoka skuteczność wobec chabra bławatka została zaobserwowana przy zastosowaniu cieczy z anionami MCPP, MS-M oraz połączenia MCPA i dikamby. Anion MCPA zdecydowanie zwiększył skuteczność w porównaniu do cieczy jonowej zawierającej anion dikamby.

Omówienie metod doświadczalnych zawiera 10 stron, omówienie wyników syntez, właściwości fizykochemicznych i zastosowań 40 stron, podsumowanie 3 strony, literatura 9 stron i streszczenie 2 strony. Obszerna bibliografia zawiera 184 pozycje. Praca jest napisana bardzo starannie, ma ładną szatę graficzną i obszerny aneks, zawierający bezpośrednie wyniki badań biologicznych, czystości związków, wyniki współczynników załamania światła i NMR. Całość uzupełniona jest dorobkiem Autora: wykazem publikacji (11 w dobrych czasopismach), przyznanych patentów (14), zgłoszeń patentowych (13), i prezentacji konferencyjnych krajowych (38) w tym 7 komunikatów, głównie na polskich konferencjach oraz 1 na międzynarodowej konferencji. Otrzymał 2 stypendia:

a)Stypendysta programu MISTRZ Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w latach 2011-2012 (edycja 2009 – nauki techniczne).

b)Stypendysta programu pt. Wsparcie stypendialne dla doktorantów na kierunkach uznanych za strategiczne z punktu widzenia rozwoju Wielkopolski współfinansowanym ze środków Unii Europejskiej, w roku akademickim 2013/14.

Brał udział w 3 grantach krajowych.

Przedstawiona do recenzji praca jest obszerna i zawiera wszystkie, konieczne elementy: opracowanie i wykonanie kilkudziesięciu nowych syntez, wyniki badań eksperymentalnych czystości i właściwości fizykochemicznych oraz omówienie i dyskusję wyników. Praca napisana jest poprawnym językiem. Wykonano staranną korektę. Jest kilka literówek, np. str. 28, 1 linia od dołu, zmniejszenie.

Autor wykazuje się dużą systematycznością i dokładnością w opisach i cytowaniach. Wykazuje dużą dojrzałość badawczą i znajomość syntezy organicznej.

Uwagi merytoryczne do pracy:

1. Temperatura topnienia (nie podano czy pik, czy onset - niestety dla cieczy jonowych, często pik znacznie lepiej pasuje do badań rozpuszczalności metodą obserwacji zaniku ostatniego kryształu).
2. Badania DSC - dlaczego nie określono entalpii topnienia tylko temperatury?

Podsumowując należy stwierdzić, że praca zawiera nowe, oryginalne wyniki eksperymentalne w klasie cieczy jonowych, a więc związków bardzo trudnych w badaniach. Praca jest uporządkowaniem stanu wiedzy w tej dziedzinie i tej grupie związków i stanowi postęp w ogólnej dyskusji, trwającej od lat, o budowie strukturalnej i właściwości zależnych od kationu i anionu. Wreszcie praca poszukiwała praktycznych zastosowań poprzez pełne badania technologiczne. Praca jest ambitna i solidnie wykonana. Praca poparta jest ogromnym dorobkiem autora.

Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w Rozporządzeniu Prezesa Rady Ministrów z dnia 15 stycznia 2004 r. w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych (Dz. U. nr. 65, poz. 596 z 2004 r.) i wnioskuję o dopuszczenie tej pracy do publicznej obrony.