



Poznański Park
Naukowo-Technologiczny

Poznański Park
Naukowo-Technologiczny

ul. Rubież 46
61-612 Poznań
T +48 61 827 97 00
E ppnt@ppnt.poznan.pl



Biznes
Innowacja
Technologia
Nauka

Poznań, 26.08.2021 r.

dr hab. inż. Marcin Śmiglak
Zespół Syntez Materiałowych
Poznański Park Naukowo-Technologiczny
Fundacja Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
ul Rubież 46
61-612 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Krystiana Kaczmarka pt. „Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin”.

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak

Rozprawa doktorska mgr Damiana Kaczmarka wykonana pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka – promotora pracy, dotyczy badań prac nad opracowaniem efektywnych metod otrzymywania nowych cieczy jonowych, opartych o jony pochodzenia naturalnego, w celu zweryfikowania hipotezy, iż sole te mogą wykazywać znaczący wpływ na aktywność biologiczną wobec roślin.

W ramach pracy Doktorant podjął się próby odpowiedzi na postawione przez siebie trzy główne pytania badawcze, które to posłużyły w końcowej części pracy na weryfikację postawionej hipotezy badawczej. Na przedstawioną rozprawę doktorską składa się pięć opublikowanych prac naukowych, a przedstawione w nich badania pozwoliły na weryfikację tej hipotezy.

Rozprawa doktorska została przedłożona w formie opracowanej monografii. Praca jest tematycznie związana z tytułem rozprawy. Rozprawa obejmuje 116 strony, 29 ilustracji, 7 tabel oraz załączonych 5 prac naukowych opublikowanych w czasopismach międzynarodowych, stanowiące podstawę merytoryczną pracy doktorskiej. Spis literatury zawiera 226 pozycji. Praca składa się ze spisu treści (2 strony), wykazu prac stanowiących rozprawę doktorską wraz z patentami (2 strony), wykazu stosowanych skrótów (2 strony), komentarza do rozprawy doktorskiej wraz z wprowadzeniem i przeglądem literatury (28 stron), celem pracy (1 strona), omówieniem badań własnych (39 stron) i podsumowaniem (2 strony), odnośników literaturowych (9 stron) publikacji naukowych stanowiących podstawę merytoryczną pracy doktorskiej wraz

z oświadczeniami współautorów odnośnie zaangażowania w prace badawcze przedstawione w poszczególnych publikacjach (81 stron) oraz wykazu dorobku naukowego Doktoranta (24 strony).

Wstęp pracy w krótkich słowach umiejscawia zagadnienia poruszane w pracy w jednym z głównych nurtów prac nad cieczami jonowymi w ostatnich latach, a mianowicie badaniami nad efektywnymi metodami syntezy soli, zawierających w swoim składzie jeden lub dwa jony pochodzenia naturalnego, które wykazują się dużymi możliwościami aplikacyjnymi w agrochemii jako środki ochrony roślin o zmniejszonym negatywnym wpływie na ekosystem.

Przegląd literaturowy podzielony jest na 3 zasadnicze części związane bezpośrednio z tematem pracy doktorskiej. Rozpoczyna się on od przedstawienia w wyczerpujący sposób historii cieczy jonowych ze szczegółowym przeglądem zastosowań tych związków, zmieniającym się i powiększającym na przestrzeni lat. Ta część wstępu jest dobrze opisana i stanowi bardzo dobre kompendium wiedzy dla naukowców, którzy dopiero rozpoczynają swoją pracę z tematyką cieczy jonowych i chcą uzyskać informację na temat możliwości aplikacyjnych tej grupy związków chemicznych. W tej części wstępu pozycje literaturowe zostały dobrze dobrane, Doktorant posiłkuje się najnowszymi doniesieniami literaturowymi z dziedziny cieczy jonowych, cytując prace światowych liderów, tj. K. R. Seddon, T. Welton czy R. D. Rogers. W kolejnej części przeglądu literatury autor w krótki, aczkolwiek zwięzły sposób, przedstawia wady i zalety cieczy jonowych. Doktorant bardzo słusznie przedstawia, jaką główną zaletę cieczy jonowych, możliwość projektowania tych substancji pod określone właściwości czy też zastosowanie. Dodatkowo wskazuje na wysokie stabilności chemiczne i termiczne omawianych związków, ich niską lotność czy też możliwość rozpuszczania wielu związków organicznych czy polimerów. Analizując problemy z jakimi borykają się pracujący z cieczami jonowymi autor dużo uwagi poświęcił tematowi ich oczyszczenia po etapie syntezy, które jeśli wykonane niewystarczająco dokładnie, może przekładać się na występowanie zanieczyszczeń znacząco wpływających na właściwości fizykochemiczne tych związków. Następnie autor opisuje wpływ cieczy jonowych na środowisko naturalne, opierając się o zasady „zielonej chemii”. Najwięcej miejsca autor poświęca aspektowi potencjalnej toksyczności cieczy jonowych, głównie wobec mikroorganizmów, zwracając uwagę na możliwe projektowane i modyfikowane struktur cieczy jonowych tak aby mogły one być bezpieczne dla drobnoustrojów.

W drugiej części wstępu literaturowego Doktorant przedstawia czym są regulatory wzrostu roślin, w szczególności skupiając się na klasyfikacji hormonów roślinnych na naturalne i syntetyczne. Autor opisuje naturalne fitohormony, tj. auksyny, gibereliny czy jasmonidy, jednocześnie przedstawiając ich działania na różne procesy wzrostowe i metabolizm rośliny. Autor zaznacza, iż limitacje otrzymywania naturalnych hormonów roślinnych, np. wysokie koszty otrzymywania, sprawiają, iż poszukiwanie nowych metod otrzymywania tych związków i ich pochodnych jest bardzo istotne. Autor przedstawia również syntetyczne

alternatywy dla naturalnie występujących regulatorów wzrostu roślin o działaniu herbicydowym, tj. kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) lub 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP), jednocześnie zaznaczając, iż pomimo niższych kosztów produkcji tych związków, niewłaściwe ich dawkowanie sprawia, że wiele roślin jest w stanie uodpornić się na ich działanie. Jako ostatnią grupę związków opisywanych w tej części, autor przedstawia inhibitory wzrostu roślin, które stosowane są w rolnictwie do kontrolowania wzrostu roślin. Doktorant przedstawia zarówno naturalnie występujące związki, tj. kwas abscynowy czy etylen oraz związki syntetyczne, tj. chlorek chloromekwatu (CCC) czy też kwas 2,3,5-trijodobenzoowy. W kolejnej części przeglądu literatury autor skupia się na naturalnej auksynie, kwasie indolilo-3-masłowym, w szczególności sposób opisując jego właściwości fizykochemiczne oraz metodę syntezy.

W kolejnej części przeglądu literatury autor szczegółowo opisuje naturalną auksynę kwas indolilo-3-masłowy, przedstawiając jego właściwości fizykochemiczne oraz proces syntezy chemicznej omawianego związku. W dalszej części opisuje odkrycie występowania kwasu indolilo-3-masłowego w roślinach, mikroorganizmach i algach, przedstawiając trzy różne szlaki biosyntezy. Następnie, opierając się na najnowszych doniesieniach literaturowych, przedstawia postulowany mechanizm działania kwasu indolilo-3-masłowego na regulowanie wzrostu i rozwoju roślin, opisując dwie teorie, z których pierwsza zakłada konwersję kwasu indolilo-3-masłowego do kwasu indolilo-3-octowego, który następnie bierze bezpośredni udział w aktywacji genów odpowiadających za wzrost rośliny. Druga teoria postuluje wzmożony proces ukorzenia roślin w przypadku dodatkowego traktowania wodnym roztworem kwasu indolilo-3-masłowego. Na końcu tego podrozdziału Doktorant opisuje główne zastosowanie omawianego związku jako ukorzeniacza, którego aktywność biologiczna zależna jest od gatunku rośliny.

W następnym podrozdziale autor przedstawia wpływ regulatorów wzrostu, zarówno syntetycznych jak i naturalnych, na środowisko naturalne. W tym miejscu Doktorant opisuje wpływ stosowanego stężenia substancji aktywnych na różne rośliny oraz przedstawia ich toksyczność, na którą duży wpływ mają powstające produkty degradacji auksyn. Autor zaznacza również jak ważne jest ciągłe poszukiwanie bezpiecznych środków ochrony roślin i bezwzględne stosowanie się do zaleceń producentów, stosując je tylko w koniecznych przypadkach.

W ostatnim rozdziale przeglądu literatury Doktorant opisuje adiuwanty pestycydowe, przedstawiając ich historię oraz zastosowanie w agrochemii. Jako najważniejsze funkcjonalności adiuwantów, autor słusznie wskazał zmianę mechanizmu wchłaniania, stabilizację roztworów wodnych czy też zwiększenie efektywnego zwilżania materiału biologicznego. Następnie, po krótko wspominając o potencjalnej szkodliwości działania niektórych adiuwantów stosowanych w rolnictwie, Doktorant przedstawia alternatywne rozwiązanie tego problemu poprzez połączenie adiuwantów oraz pestycydów w jedną

cząsteczkę poprzez wytworzenie cieczy jonowych, w których w strukturze soli występuje zarówno pestycyd jak i jon wykazujący aktywność powierzchniową. W tym miejscu Doktorant opisuje również problemy związane ze stosowaniem takich dwufunkcyjnych cieczy jonowych a wynikające z faktu iż przeprowadzenie pestycydu i adiuwantu w formę jonową, a następnie zastosowanie takiej soli w rolnictwie, nie zawsze przynosi pożądane efekty, co związane jest z niekompatybilnością wymaganych stężeń do pełnego działania danego komponentu cieczy jonowej (wymagane stężenie herbicydu, a wymagane stężenie adiuwantu). Kontynuując rozważania nad dodatkami do roztworów opryskowych, Doktorant opisuje wykorzystanie surfaktantów w agrochemii. Na końcu rozdziału autor przedstawia negatywne skutki nieumiejętnego stosowania środków powierzchniowo czynnych w trakcie przygotowywania formulacji, co może powodować wytworzeniem kropeł o zbyt dużym lub zbyt małym rozmiarze, a w konsekwencji przyczynia się do nieefektywnego wchłaniania substancji aktywnych. Rozdział Wprowadzenia Doktorant zakańcza opisując zagrożenia dla środowiska naturalnego wynikające z nieprawidłowego i nadmiernego stosowania większości pestycydów jak i niekontrolowanego stosowania adiuwantów. Doktorant dodatkowo przedstawia efekty uboczne aktywności biologicznej adiuwantów, które w przypadku np. długołańcuchowych surfaktantów wykazują np. działanie toksyczne w stosunku pożytecznych mikroorganizmów występujących w glebie, niszcząc florę glebową a co za tym idzie prowadząc do jej wyjąłwienia oraz akumulacji tych substancji chemicznych w glebie bez możliwości ich szybkiej biodegradacji. Biorąc pod uwagę wiele negatywnych aspektów obecnie stosowanych środków ochrony roślin oraz adiuwantów, Doktorant wskazuje na potrzebę dalszego rozwoju prac badawczych dotyczących opracowywania nowych form chemicznych pestycydów w postaci cieczy jonowych łączących w swojej strukturze jony o działaniu pestycydowym z jonami olejów roślinnych jako adiuwanty.

Analizując przegląd literatury dotyczącej cieczy jonowych, uważam, że dobrym jej uzupełnieniem byłoby opisanie metod otrzymywania cieczy jonowych, zarówno tych standardowych jak i tych, na których swoje badania opiera Doktorant.

Celem pracy było zbadanie, w jaki sposób otrzymane ciecze jonowe, bazujące na bezpiecznych dla środowiska naturalnych jak i syntetycznych substancjach aktywnych, wykazują aktywność biologiczną wobec roślin, wyznaczając jednocześnie zależności pomiędzy aktywnością biologiczną cieczy jonowych, a ich strukturą oraz właściwościami fizykochemicznymi. W ramach prowadzonych prac badawczych powstało 5 publikacji naukowych, których pierwszym autorem jest Doktorant, a które stanowią podstawę merytoryczną przedłożonej pracy doktorskiej oraz 7 zgłoszeń patentowych. Każda z wymienionych prac dotyczy tematyki badawczej Doktoranta, jest spójna i tematycznie powiązana z tematem rozprawy doktorskiej.

Część pracy doktorskiej dotycząca omówienia wyników badań została przez Doktoranta podzielona na trzy główne sekcje, które bezpośrednio odnoszą się do załączonych prac, opublikowanych w międzynarodowych czasopiśmie. Pierwsza część dotyczy zaprojektowania struktur cieczy jonowych poprzez odpowiedni dobór jonów, które mogą wpływać na zmiany aktywności biologicznej. W celu odpowiedzi na postawione pytanie badawcze Doktorant podjął się syntezy wielu nowych cieczy jonowych, bazujących na kationach pochodzenia naturalnego oraz ich pochodnych np.: cholina, betaina, L-karnityna, 1-metylonikotynoamid, L-prolina, L-histydyna, L-arganina; jak i trzech syntetycznych kationach: chloromekwatu, 4-alkilo-4-benzylomorfolinowego, 4-benzyl-4-(2-hydroxyetylo)morfolinowego. Natomiast wybrane aniony to kwasy pochodzenia naturalnego: indolilo-3-masłowy, glikolowy, D-glukonowy, alfa-ketoglutazarowy, L-pirolutaminowy oraz cholowy; oraz dwa syntetyczne aniony: bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynowy oraz kwas bis(2-etyloheksylo)fosforowy. Doktorant w tej części pracy skupia się głównie na udoskonalonej metodzie syntezy halogenków alkilocholinowych, odnosząc się bezpośrednio do doniesień literaturowych, porównując je do wyników swoich badań. W celu toku badań stwierdzono, iż najbardziej korzystna ekonomicznie metoda syntezy wspomnianych halogenków wymaga mieszaniny rozpuszczalników (acetonitryl:metanol 10:1) i temperatury 60°C aby w przeciągu 30 minut otrzymać pożądaną sól z wydajnością na poziomie 70%. Dodatkowym atutem oczyszczania otrzymanych cieczy jonowych było wykorzystanie octanu metylu jako rozpuszczalnika, który wytrącał produkty w postaci osadu i pozwalał na odmycie nieprzereagowanych substratów. Następnie, w krótki sposób, autor przedstawia ogólnym schematem metodę otrzymywania cieczy jonowych z anionami niehalogenkowymi, bazując na dotychczasowej wiedzy na ten temat, z zaproponowaniem nowego systemu oczyszczania związków, poprzez zastosowanie acetonu lub mieszaniny aceton:metanol. Ostatnią częścią opisu syntetycznego w przedstawionej pracy było opracowanie metody otrzymywania protonowanych soli amoniowych oraz mieszanin dwuskładnikowych. Do tego celu Doktorant wykorzystał aminokwasy i połączył je z naturalnymi auksynami takimi jak anion indolilo-3-masłowy. W wyniku prowadzonych prac Doktorant opracował wydajną metodę otrzymywania protonowanych soli aminokwasowych oraz dwuskładnikowych mieszanin, których struktury zostały potwierdzone wnikliwą analizą spektroskopową oraz obliczeniami molekularnymi, które w przypadku związków bazujących na anionie indolilo-3-masłowym, dowiodły, iż nie wszystkie połączenia z aminokwasami prowadzą do otrzymania jonowych układów. Szczegółowa analiza molekularna pozwoliła również na określenie położenia protonu w strukturach otrzymanych związków oraz na potwierdzenie charakteru jonowego betain.

W drugiej części dyskusji wyników prac badawczych, w celu zweryfikowania hipotezy badawczej dotyczące wpływu zależności struktury na właściwości, Doktorant opisuje takie właściwości fizykochemiczne jak: temperatury przemian fazowych, stabilność termiczna, aktywność powierzchniowa i stabilność chemiczna

roztworów wodnych. Jedną z najistotniejszych wartości dotyczących cieczy jonowych są ich właściwości termiczne, określane przy użyciu analizy Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej (DSC) oraz analizy termogravimetrycznej (TGA). Autor w jednej tabeli zestawiał wyniki dla wszystkich otrzymanych związków, pochodzących z cyklu prezentowanych pięciu publikacji naukowych na których opiera swoją rozprawę doktorską, które to następnie opatrzył komentarzem, wnioskując, iż występowanie wiązań wodorowych między grupami funkcyjnymi kationu i anionu w znaczący sposób wpływa na obserwowane zakresy temperaturowe obserwowanych przemian fazowych. Dodatkowo, Doktorant stwierdza, iż obecność grupy 2-hydroksyetylowej oraz karboksymetylowej w strukturze kationu zwiększa temperaturę rozkładu tych związków, a z kolei wydłużanie łańcucha alkilowego w kationie choliny lub betainy nie wpływa znacząco na wzrost stabilności termicznej. W kolejnej części tego rozdziału, autor przedstawia badania skupiające się już na roztworach wodnych otrzymanych soli, a dokładniej nad ich aktywnością powierzchniową. Doktorant zauważa, iż w zależności od długości podstawnika alkilowego w kationie bazującym na cholinie oraz anionie indolilo-3-masłowym, kąt zwilżania maleje wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym jak i również obserwowany jest spadek wartości logarytmu krytycznego stężenia micelizacji. Dodatkowo Doktorant formułuje wniosek, iż tworzenie się silniejszych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych dla związków zawierających w strukturze kationu grupę karbosyloową wpływa na lepsze właściwości powierzchniowe oraz niższe wartości krytycznego stężenia micelizacji, niż w przypadku związków, zawierających w strukturze kationu grupę hydroksyloową. W przypadku pomiarów kąta zwilżania parafiny, Doktorant przedstawił wpływ rosnącej ilości aktywnych powierzchniowo jonów na zwiększenie się tej wartości. W przedostatnim podrozdziale, dotyczącym właściwości fizykochemicznych, autor skupił się na stabilności chemicznej wodnych roztworów soli. Zaobserwował, iż w roztworach wodnych soli z anionem indolilo-3-masłowym, wystawionych na działanie światła, następował ubytek tego anionu, natomiast roztwory, które nie miały dostępu do światła, były stabilne. Jako ostatni podrozdział, Doktorant przedstawił wyznaczone uzupełniające właściwości fizykochemiczne, takie jak: lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji i rozpuszczalność. W przypadku gęstości i lepkości zaobserwowano odpowiednio spadek pierwszej wartości wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu choliny oraz spadek lepkości wraz ze spadkiem liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym, za wyjątkiem trzech cieczy o najkrótszym łańcuchu, co było wynikiem tworzeniem się wiązań wodorowych. Również w przypadku współczynnika załamania światła, Doktorant zaobserwował taką samą zależność, jak w przypadku gęstości, gdzie wartość ta wzrastała wraz z długością łańcucha w kationie. Ostatnią rozważaną wartością była rozpuszczalność otrzymanych soli w dziesięciu różnych rozpuszczalnikach: woda, metanol, dimetylosulfotlenek, acetonitryl, propan-2-ol, aceton, octan etylu, toluen, heksan. Doktorant stwierdza, iż wydłużenie podstawnika alkilowego w strukturze kationu przyczynia się do zmniejszenia rozpuszczalności w rozpuszczalnikach

polarnych, a dla rozpuszczalników słabo polarnych i niepolarnych do zwiększenia rozpuszczalności. W ostatniej części autor sprawdza wpływ wybranych cieczy jonowych i soli na rozpuszczalność jodosulfuronu metylowo-sodowego (substancji aktywnej wielu preparatów herbicydowych) w roztworach wodnych, gdzie zaobserwował, iż tylko dwie wybrane cieczy z kationem dodecylocholinowym, poprawiają rozpuszczalność wspomnianego związku w wodzie.

W ostatnim rozdziale przedstawionej pracy doktorskiej, autor opisuje wyniki badań aktywności biologicznej wszystkich otrzymanych związków, zarówno jako regulatory wzrostu roślin jak i dodatki do herbicydów. Badania biologiczne dla cieczy jonowych, zawierających anion indolilo-3-masłowy, wykazały, iż w przypadku kilku otrzymanych soli, optymalna wyznaczona dawka pozytywnie wpływa na stymulację rozwoju gorczycy białej i sałaty, oraz daje lepsze rezultaty niż wykorzystane preparaty odniesienia. Dalej, Doktorant wnioskuje, iż przeprowadzenie kwasu indolilo-3-masłowego w formę anionową, pozwoliło na poprawienie wydajności plonowania sałaty nawet o 20g/roślinę. W przypadku gorczycy białej, wykorzystane sole amoniowe i mieszaniny dwuskładnikowe przyczyniły się do szybszego kiełkowania i samego rozwoju systemu korzennego (o nawet 15%), co warto podkreślić, niezależnie od zastosowanej dawki. Doktorant stwierdza, iż lepsze właściwości tych soli i mieszanin są związane ze znacznie lepszą rozpuszczalnością w wodzie, co pozwala na efektywniejszy transport substancji aktywnej do korzeni roślin. Zwiększenie zawartości wody w pędach badanych roślin obserwowano dla cieczy jonowych z kationami alkilocholinowymi i anionem indolilo-3-masłowym, co popiera hipotezę, iż substancje aktywne były podawane w optymalnych warunkach i nie wywoływały niepożądanych efektów. Dalej autor stwierdza, że kation cholinowy, będący pochodzenia naturalnego, ulega znacznie lepszemu wchłanianiu przez błony komórkowe roślin, a kation zawierający w swojej strukturze łańcuch oktylowy jest pierwszym w szeregu homologicznym kationem, posiadającym zdolność do zwilżania powierzchni hydrofobowych. W kolejnej części pracy, autor zbadał pośredni wpływ otrzymanych związków na aktywność biologiczną roślin, przy wykorzystaniu pestycydów. Wcześniejsze badania grupy naukowej, do której należy Doktorant, wykazały, iż herbicydowe cieczy jonowe same w sobie nie poprawiały zwilżalności roślin przy wykorzystaniu bardzo rozcieńczonych roztworów. Dlatego też, następnym logicznym krokiem było sprawdzenie hipotezy, że dodatek adiuwantów w postaci cieczy jonowych, będzie poprawiał skuteczność zwalczania chwastów przez rimsulfuron oraz jodosulfuron metylowo-sodowy. Przeprowadzone przez autora badania, w ramach cyklu publikacji, potwierdziły tę hipotezę, zaznaczając, iż najlepsze wyniki uzyskały adiuwanty złożone z dwóch amfifilowych jonów. W dalszej części dyskusji, autor stwierdza, że skuteczność chwastobójcza roztworu opryskowego i jego kąt zwilżania są ze sobą skorelowane, co w przyszłości z pewnością przyczyni się do stworzenia matematycznego modelu, który pozwoli na określenie szacowanej aktywności chwastobójczej poprzez analizę zwilżalności roztworów opryskowych.

W celu dopełnienia postulowanej hipotezy, Doktorant wykonał również badania biodegradowalności oraz toksyczności wobec mikroorganizmów dla części otrzymanych związków, po wynikach których stwierdza, że ciecze jonowe z anionem indolilo-3-mastowym nie będą zagrożeniem dla ekosystemu, ponieważ nie będą akumulowały się w środowisku. W odniesieniu do toksyczności otrzymanych cieczy jonowych, autor potwierdził znaną już teorię w literaturze, mianowicie wpływ długości łańcucha alkilowego na toksyczność wobec badanych mikroorganizmów. Badania fitotoksyczności autor przeprowadził, aby określić efekty uboczne stosowanych dodatków do herbicydów w odniesieniu do roślin użytkowych, które wykazały zmniejszony wpływ na inhibicję wzrostu roślin przez ciecze jonowe zarówno z anionem naturalnym jak i syntetycznym. Dodatkowo, Doktorant sformułował wniosek, iż wydłużenie długości podstawnika alkilowego w strukturze kationu cieczy jonowej przyczynia się do wzrostu masy oraz długości pędów i korzeni gorczycy białej. Ponadto, aniony pochodzenia naturalnego wykazywały brak toksyczności wobec roślin w stosowanych stężeniach. Ostatnią przebadaną aktywnością biologiczną, było wyznaczenie aktywności deterentnej wybranych cieczy jonowych, w celu określenia działania odstraszającego wobec chrząszczy wołka zbożowego oraz larw skórka zbożowego. Na podstawie otrzymanych wyników, autor stwierdza, iż przetestowane związki mogą wspomagać ochronę roślin przed szkodnikami, ze szczególnym uwzględnieniem cieczy jonowych z anionem glikolanowym lub bis(2-etyloheksylo)fosforowym.

W ostatniej części pracy, Doktorant poprawnie formułuje wnioski z przeprowadzonych badań, konkludując, iż otrzymane ciecze jonowe, sole amoniowe i mieszaniny dwuskładnikowe, zawierające w swojej strukturze jony pochodzenia naturalnego, wykazują aktywność biologiczną jako nowe stymulatory wzrostu roślin. Ponadto, wyniki prowadzonych prac wskazują, iż część związków charakteryzuje się zmniejszoną toksycznością i zwiększoną biodegradowalnością wobec grzybów i bakterii.

Jak w każdej pracy, nie jest możliwe uniknięcie błędów edytorskich a moim zadaniem jako recenzenta jest omówienie wszystkich elementów pracy. Stąd też pozwoliłem sobie poniżej wypunktować kilka takich błędów, aby uczulić autora na tego typu pomyłki w celu uniknięcia ich w przyszłości.

- Jak to w każdej pracy, nie da się uniknąć drobnych błędów edytorskich i stylistycznych, jednakże takie się czasem pojawiają i tylko przypominają nam, że tworzone dokumenty muszą być przez nas czytane i sprawdzone wielokrotnie. Przykładem takiego drobnego błędu jest sformułowanie „długości łańcuch alkilowego” na stronie 23.
- Na stronie 56 znajduje się tabela, w której Doktorant zebrał wszystkie wyniki termicznych analiz otrzymanych związków. W dwóch przypadkach temperatura krystalizacji jest wyższa aniżeli temperatura topnienia (IL14 oraz QAS2). Czy jest to pomyłka edytorska?

- W podrozdziale 2.4. przedstawiającym badania uzupełniające, na stronie 64 doktorant wymienia rozpuszczalniki użyte do zbadania rozpuszczalności otrzymanych związków, wymieniając tylko 9 z 10, zapominając o chloroformie, który później jest opisywany (na stronie 66).

Podsumowując, praca została napisana bardzo dobrze, poprawnie opracowana edytorsko i graficznie. W pracy znajdują się drobne błędy edytorskie, które nie mają jednak wpływu na wartość merytoryczną pracy i na moją pozytywną opinię o pracy.

W tym miejscu pozwolę sobie na odniesienie się do pracy jako całości, w kontekście przydatności prowadzonych badań i ich zastosowania praktycznego. Przeprowadzone testy szklarniowe dla sałaty potwierdziły pozytywne działanie jako stymulatory wzrostu roślin. Zastanawiam się jednak co kierowało Doktorantem w wyborze rośliny? Czy nie warto było przeprowadzić badania aplikacyjne na roślinach o większym znaczeniu gospodarczym? Dodatkowo, uważam, że należałoby pokusić się przeniesienie testów szklarniowych w warunki polowe, w celu potwierdzenia skuteczności działania otrzymanych związków i dalszego rozwoju tematyki badawczej. Jest to tylko sugestia, która w żaden sposób nie ma wpływu na wysoki poziom prezentowanej pracy doktorskiej.

O zaangażowaniu Doktoranta w przedstawioną tematykę rozprawy doktorskiej, świadczy bardzo wiele publikacji naukowych (5 wchodzących w cykl przedłożonej rozprawy doktorskiej, oraz 6 dodatkowych publikacji), wszystkie dotyczą bezpośrednio tematyki badawczej Doktoranta. Warto wspomnieć, iż Doktorant publikował w takich czasopismach jak *ACS Sustain. Chem. Eng., J. Agric. Food Chem., J. Ind. Eng. Chem., czy J. Mol. Liq.* Na podkreślenie zasługuje fakt, iż w dorobku mgr Damiana Kaczmarka znajduje się również 16 patentów oraz 9 zgłoszeń patentowych. Dodatkowo, Doktorant był laureatem stypendium z University od Technology Sydney, umożliwiającym wyjazd i rozpoczęcie współpracy na tamtejszym uniwersytecie. Swoje wyniki badań Doktorant prezentował na licznych konferencjach, zarówno jako wystąpienia ustne i posterowe. W tym miejscu pozwolę sobie zauważyć, iż wszystkie prezentowane wystąpienia, odbywały się na konferencjach mających miejsce w Polsce. Uważam, że prezentowane badania w pracy doktorskiej z pewnością cieszyłyby się dużym zainteresowaniem na konferencjach o zasięgu międzynarodowym, co pozwoliłoby również Doktorantowi na poszerzenie swojej wiedzy w temacie zarówno cieczy jonowych jak i stymulatorów wzrostu roślin, jak również pozwoliłoby na nawiązanie ciekawych kontaktów naukowych.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgra inż. Damiana Kaczmarka w pełni spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Wnioskuje do Rady Naukowej Dyscypliny Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie mgra inż. Damiana Kaczmarka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dodatkowo, pracę doktorską mgra Damiana Kaczmarka oceniam jako wyróżniającą ze względu na wysoki poziom naukowy rozprawy doktorskiej oraz wybitny dorobek naukowy udokumentowany bardzo dobrymi publikacjami i ponadprzeciętnym dorobkiem patentowym stąd wnoszę o wyróżnienie prezentowanej pracy doktorskiej.



dr hab. inż. Marcin Śmiglak