

mgr inż. Damian Krystian Kaczmarek
Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin”

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak

W ramach rozprawy doktorskiej przedstawiono 5 artykułów naukowych dotyczących cieczy jonowych wykazujących bezpośredni (regulatory wzrostu roślin) lub pośredni (adiuwanty pestycydowe) wpływ na aktywność biologiczną. W artykułach D-1 i D-2 pokazano, że nowo otrzymane regulatory wzrostu roślin wykazywały zwiększoną lub porównywalną aktywność biologiczną do testowanych preparatów referencyjnych. W artykułach D-3, D-4 oraz D-5 zaprezentowano adiuwanty pestycydowe w postaci cieczy jonowych na bazie substancji pochodzenia naturalnego bądź syntetycznych związków chemicznych o niskiej toksyczności. Na zakres prac badawczych składały się: zaprojektowanie nowych struktur, opracowanie efektywnej metody syntezy i oczyszczania zaplanowanych związków, potwierdzenie poprawności struktury chemicznej otrzymanych cieczy jonowych, określenie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych, zdeterminowanie aktywności biologicznej, a także określenie ich wpływu na środowisko naturalne.

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnych metod otrzymywania nowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin w sposób bezpośredni lub pośredni oraz wyznaczenie zależności pomiędzy ich strukturą chemiczną, właściwościami fizykochemicznymi oraz aktywnością biologiczną.

Pierwsza część rozprawy doktorskiej zatytułowana „*Dotychczasowy stan wiedzy dotyczący zagadnień rozprawy doktorskiej*” składa się z trzech podrozdziałów. W pierwszej kolejności przedstawiono obecne informacje na temat cieczy jonowych z uwzględnieniem rysu historycznego, ich zalet i wad, a także ich wpływu na środowisko. Opisano także grupy związków, do których należą otrzymane produkty w ramach niniejszych badań – regulatory wzrostu roślin oraz adiuwanty pestycydowe.

W części pt. „*Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu publikacji*” opisano w trzech podrozdziałach zrealizowane badania dotyczące syntezy, właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej. W treści dotyczącej syntezy zawarto informacje związane z etapem projektowania cieczy jonowych, tj. z doбором odpowiednich źródeł kationów oraz anionów, a także sposób opracowania metody syntezy. Do reakcji wykorzystano cholinę i betainę wraz z ich alkilowymi pochodnymi, a także L-karnitynę, aminokwasy (L-prolina, L-histydyna oraz L-arginina), dokuzynian sodu, oraz następujące kwasy organiczne: indolilo-3-masłowy (IBA), bis(2-etyloheksylo)fosforowy, glikolowy, D-glukonowy, α -ketoglutazarowy, L-piroglutaminowy i cholanowy. W syntezach zrealizowanych w ramach niniejszej pracy zostały także wykorzystane chlorki 1-metylonikotynoamidu, 4-benzylo-4-alkilomorfoliniowe, 4-benzylo-4-(2-hydroksyetylo)-morfoliniowe oraz 2-chloroetylotrimetyloamoniowe. W oparciu o szereg technik spektroskopowych (spektroskopia magnetycznego rezonansu jądowego – NMR; spektrofotometria w podczerwieni z transformacją fourierowską – FTIR; spektroskopia w ultrafiolecie – UV) oraz obliczenia molekularne możliwe było potwierdzenie uzyskanych struktur chemicznych wszystkich zaprojektowanych związków, za wyjątkiem dwóch produktów, które były mieszaninami dwuskładnikowymi. Analizy temperatur przemian fazowych pozwoliły na stwierdzenie, że sumarycznie uzyskano 39 cieczy jonowych, 5 czwartorzędowych soli amoniowych, 2 protonowe sole amoniowe oraz 2 mieszaniny dwuskładnikowe.

W podrozdziale zatytułowanym „*Właściwości fizykochemiczne*” opisano podstawowe właściwości fizykochemiczne uzyskanych związków, takie jak: temperatury przemian fazowych, stabilność termiczna i chemiczna, aktywność powierzchniowa, gęstość, lepkość, współczynnik refrakcji oraz rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach. Wykonane badania pozwoliły zaobserwować oraz potwierdzić wcześniejsze doniesienia na temat wpływu grup funkcyjnych oraz długości podstawnika alkilowego na mierzone parametry. W publikacji D-2 po raz pierwszy określono rozkład kwasu indolilo-3-masłowego (IBA) oraz jego jonowych pochodnych pod wpływem światła widzialnego. W oparciu o uzyskane rezultaty możliwe stało się określenie szybkości rozkładu otrzymanych form IBA.

W ostatniej części określono aktywność biologiczną syntezowanych cieczy jonowych. Wyznaczono wpływ ich aplikacji na stymulujące wzrostu roślin lub działanie chwastobójcze, a także określono ich oddziaływanie na środowisko naturalne. Przeanalizowano cieczy jonowe, protonowe sole amoniowe oraz mieszaniny dwuskładnikowe zawierające w swojej strukturze kwas indolilo-3-masłowy w postaci cieczy jonowej lub mieszaniny dwuskładnikowej jako potencjalne stymulatory wzrostu

roślin. W kolejnych eksperymentach scharakteryzowano wpływ otrzymanych adiuwantów pestycydowych na działanie herbicydowe czystych substancji chwastobójczych z grupy sulfonomoczników lub ich formułacji komercyjnych. W niezależnych seriach badań zaobserwowano zależności między kątem zwilżania przygotowanych roztworów używanych przy oprysku roślin, a aktywnością biologiczną danego układu. Wzajemna zależność wymienionych parametrów miała charakter liniowy, dlatego też możliwe było łatwe oszacowanie aktywności herbicydowej poprzez wyznaczenie kąta zwilżania mieszanin roboczych. Ustalono także, że związki zawierające alkilowe pochodne cholin i betainy w kationie mogą być nieszkodliwe dla mikroorganizmów, owadów jak i roślin. Wyniki analiz biodegradowalności i toksyczności wobec bakterii i grzybów pozwalają wnioskować, że otrzymane związki powinny być degradowane przez mikroby w glebie w stopniu co najmniej umiarkowanie wysokim. Przeprowadzone badania fitotoksyczności wykazały, że wśród otrzymanych cieczy jonowych występują związki inertne dla roślin uprawnych. Zrealizowane badania aktywności detergentnej wykazały, że otrzymane związki nie działają w znaczący sposób na receptory owadów.

Analizy aktywności biologicznej zostały przeprowadzone we współpracy z zespołami badawczymi z Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu oraz Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.

Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej publikacje są pierwszymi ujawnionymi danymi dotyczącymi otrzymania regulatorów wzrostu roślin w postaci cieczy jonowych, protonowych soli amoniowych lub mieszanin dwuskładnikowych.

Opublikowane wyniki badań przyczyniły się do pogłębienia wiedzy o cieczach jonowych w kontekście badań nad opracowaniem efektywnych metod syntezy, zrozumieniem wpływu struktury na właściwości fizykochemiczne, jak i ich zastosowania w agrochemii.

21.05.2021

Domian Koczmarek

data i podpis autora