



Dr hab. Bogusława Łęska, prof. UAM

Poznań 4.11.2015 r.

Wydział Chemii UAM

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Pauli Ossowicz

pt.: „**Synteza nowych cieczy jonowych na bazie produktów pochodzenia naturalnego**”,

wykonanej pod kierunkiem dr. hab. Zbigniewa Rozwadowskiego, w Katedrze Chemii

Nieorganicznej i Analitycznej, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Od szeregu lat podejmuje się próby projektowania oraz tworzenia alternatywnych rozpuszczalników, które charakteryzowałyby się niską lotnością, wysoką stabilnością termiczną i fizykochemiczną, a także możliwościami ich szerokiego zastosowania i wielokrotnego wykorzystania. Działalność ta wpisuje się w nurt tzw. „zielonej chemii” (ang. green chemistry), gdzie nowatorskie podejście do syntezy i wykorzystania związków chemicznych ma spowodować zmniejszenie zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka. Ciecze jonowe (CJ) cieszą się dużym zainteresowaniem, odzwierciedla to wzrost doniesień publikacyjnych w ostatnich latach, z 600 (w 2000 r.) do blisko 5500 w 2015 r., co spowodowane jest głównie ich unikalnymi właściwościami. Dodatkową ich zaletą jest możliwość doboru poszczególnych składników – kationu i anionu, w taki sposób, aby dana ciecz jonowa spełniała określone oczekiwania, choć nie zawsze się to udaje.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr inż. Pauli Ossowicz wpisuje się w tematykę badań nad syntezą i zastosowaniem nowych cieczy jonowych. Dysertacja została wykonana pod kierunkiem dr. hab. Zbigniewa Rozwadowskiego w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej



Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Promotorem pomocniczym była dr hab. Ewa Janus.

Rozprawa doktorska, licząca 198 stron jest podzielona na klasyczne rozdziały:

- streszczenie (2 strony),
 - wstęp (2 strony),
 - część literaturową (35 stron),
 - cel i zakres pracy (1 strona),
 - część doświadczalną (18 stron),
 - omówienie i dyskusję wyników (68 stron),
 - podsumowanie i wnioski (3 strony),
 - summary -podsumowanie napisane w języku angielskim (2 strony),
 - spis tabel, rysunków i schematów (6 stron),
 - bibliografię, zawierającą 225 pozycji literaturowych, obejmujących ważniejsze prace oryginalne i książki, dotyczące tematyki z zakresu dysertacji i chemii cieczy jonowych.
- Ponadto praca zawiera wykaz skrótów, oznaczeń i akronimów, umieszczony na początku pracy, co znacznie ułatwia jej czytanie. Dysertacja doktorska kończy się aneksem oraz opisem aktywności naukowej Doktorantki, który obejmuje wykaz prac naukowych oraz komunikatów i posterów prezentowanych przez Doktorantkę publicznie: pięć publikacji opublikowanych w czasopiśmie z listy JCR oraz pięciu kolejnych w recenzowanych czasopismach i procedingsa, 4 patenty i 1 zgłoszenie patentowe oraz 3 komunikaty i 18 posterów.

Układ pracy jej przejrzysty, choć uważam, że wykaz stosowanych odczynników chemicznych, opis widm NMR oraz innych analiz lepiej byłoby włączyć do części doświadczalnej, a cel pracy umieścić przed częścią literaturową.

Tytuł przedstawionej rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauli Ossowicz został poprawnie zdefiniowany i odpowiada przedstawionym wynikom badań.

W części literaturowej Doktorantka przedstawiła definicję, podział, metody otrzymywania i w szerokim zakresie omówiła zastosowanie cieczy jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem cieczy jonowych otrzymywanych z surowców pochodzenia



naturalnego, w tym aminokwasów oraz zasad Schiff'a o właściwościach cieczy jonowych. Z ogromu doniesień literaturowych Autorka trafnie wybrała najważniejsze, fundamentalne prace z tego zakresu, co tylko potwierdza Jej dobrą znajomość i zrozumienie problematyki badawczej, którą się zajmuje. W zakresie proporcji materiału literaturowego do części dotyczącej badań własnych praca została właściwie skonstruowana, a zastosowany układ dysertacji jest logiczny i zrozumiały. Ta część pracy jest bardzo interesująca, prezentowane dane i tematy są trafnie dobrane, zaś Autorka właściwie stosuje przypisy literaturowe w tekście oraz przy podpisach rysunków i schematów.

Głównym celem ocenianej pracy doktorskiej było otrzymanie cieczy jonowych na bazie aminokwasów, a także określenie ich właściwości fizykochemicznych, aktywności biologicznej oraz ich zastosowania w syntezie organicznej.

W części doświadczalnej Doktorantka opisała syntezę, metody badawcze wykorzystywane w pracy i pozwalające na określenie właściwości oraz zastosowanie cieczy jonowych na bazie L-aminokwasów. Mgr inż. Paula Ossowicz, w trakcie realizacji pracy doktorskiej otrzymała 54 związki, z tego aż 34 to nowe pochodne aminokwasów, nieopisane dotychczas w literaturze. W grupie tych związków znajdują się bardzo ważne z punktu widzenia aplikacyjnego sole amoniowe i imidazoliowe L-aminokwasów oraz sole, w których grupa aminowa, przy węglu α aminokwasu została zmodyfikowana z utworzeniem grupy iminowej.

W części dotyczącej omówienia i dyskusji wyników Doktorantka przeprowadziła identyfikację otrzymywanych związków, m. in. poprzez analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego, a dla wybranych soli także w oparciu o analizę widm ESI-MS. Określiła także właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów: lepkość, stabilność termiczną, temperatury przemian fazowych, aktywność powierzchniową oraz rozpuszczalność w wodzie i niektórych rozpuszczalnikach organicznych. W tej części także szeroko opisała wykorzystanie aminokwasowych cieczy jonowych, jako skutecznych katalizatorów w reakcji kondensacji Knoevenagla pochodnych kwasu malonowego z aldehydami o różnej strukturze. Wydajności produktu reakcji Knoevenagla w obecności katalitycznych ilości

aminokwasowych cieczy jonowych wynosiła ponad 90%. Aktywność powierzchniowa soli z kationem didecyłodimetyloamoniowym i benzalkoniowym okazała się być porównywalna z innymi związkami kationowo czynnymi. Sole te wykazały także właściwości pieniące. Określono także ich aktywność biologiczną wobec wybranych szczepów bakterii.

Zamieszczony w pracy materiał badawczy jest opisany bardzo dobrze i w zrozumiałym sposób, a opracowane wnioski są logiczną konsekwencją uzyskanych wyników badań. Praca doktorska mgr inż. Pauli Ossowicz zawiera wiele bardzo dobrze udokumentowanych rezultatów badań. Do najważniejszych zaliczam w obszarze badań podstawowych otrzymanie nowych cieczy jonowych wraz z ich charakterystyką. Pani mgr inż. P. Ossowicz otrzymała bardzo interesujące ciecze jonowe, o potencjalnie szerokim zastosowaniu.

Część wyników prezentowanych w postaci tabel, rysunków i schematów w przedstawionej pracy doktorskiej jest identyczna lub prawie identyczna z danymi zawartymi w czterech wieloautorskich publikacjach naukowych, które z niezrozumiałych dla Recenzenta względów nie zostały przez Autorkę wykazane (zacytowane) w części bibliograficznej rozprawy. I tak, w dysertacji na str. 80, znajdujący się tam schemat 48, jest identyczny, jak Scheme 1 z publikacji: P. Ossowicz, E. Janus, G. Schroeder, Z. Rozwadowski, Spectroscopic Studies of Amino Acid Ionic Liquid-Supported Schiff Bases, *Molecules*, **2013**, *18*, s. 4986-5004. Także dane w tabeli 11 zamieszczone w pracy doktorskiej (str. 83-87) pochodzą z tabeli 1 (Table 1) tej publikacji.

Dane pochodzące z tabeli 2 (Table 2) z publikacji: P. Ossowicz, E. Janus, Z. Rozwadowski, R. Pilawka, Synteza, właściwości i zastosowanie soli didecyłodimetyloamoniowych aminokwasów, *Przem. Chem.*, **2013**, *92*, s. 1649-1652, wykorzystano w dysertacji do opracowania tabeli 17, str. 102. Z tego artykułu pochodzą także znajdujące się w aneksie opisy i dane dotyczące charakterystyki spektroskopowej NMR, FT-IT i UV-Vis następujących aminokwasowych cieczy jonowych: L-walinian didecyłodimetyloamoniowy [DDA][Val], L-leucynian didecyłodimetyloamoniowy [DDA][Leu], L-izoleucynian didecyłodimetyloamoniowy [DDA][Ile], L-treoninian

didecyldimetyloamoniowy [DDA][Thr], L-histydynian didecyldimetyloamoniowy [DDA][His] (str. 177 i 178 dysertacji).

Z publikacji: M. Guncheva, K. Paunova, P. Ossowicz, Z. Rozwadowski, E. Janus, K. Idakieva, S. Todinova, Y. Raynova, V. Uzunova, S. Apostolova, R. Tzoneva, D. Yancheva, An insight into medicinal potential of ionic liquid-modified hemocyanin from *Rapana thomasiana* in breast cancer immunotherapy, **2015**, *Int. J. Biol. Macromol.*, DOI: w omawianej dysertacji znalazły się następujące dane: Fig. 4A jako rysunek 22, str. 125; Table 2 jako tabela 33, str. 129; Fig. 5b jako rysunek 25, a także Fig. 4B jako rysunek 26, str. 133. Także dane zawarte w Table 1 i Table 2 tej publikacji znalazły się w całości w tabelach 32 i 33, str. 128, 129 ocenianej pracy doktorskiej.

Z kolei z pracy: M. Guncheva, K. Paunova, P. Ossowicz, Z. Rozwadowski, E. Janus, K. Idakieva, S. Todinova, Y. Raynova, V. Uzunova, S. Apostolova, R. Tzoneva, D. Yancheva, Modification of *Rapana thomasiana* hemocyanin with choline amino acid salts significantly enhances its antiproliferative activity against MCF-7 human breast cancer cells, *RSC Adv.*, **2015**, 5, s. 63345–63354 w treści pracy doktorskiej pojawiły się: Fig. 4B, jako rysunek 19, str. 123; Fig. 3B, jako rysunek 20, str. 124; Fig. 4, jako rysunek 23, str. 130 oraz Fig. 3c, jako rysunek 24, str. 131. Również dane zawarte w Table 1 i Table 2 z tejże publikacji, znalazły się w Tabelach 32 i 33, str. 128, 129 ocenianej pracy doktorskiej.

Prócz Pani mgr inż. Pauli Ossowicz oraz promotora dr. hab. Rozwadowskiego i promotora pomocniczego dr. hab. E. Janus autorami tych prac jest jeszcze 11 innych naukowców. W tej sytuacji dziwi fakt przygotowania rozprawy w obecnej formie, kiedy w dziś obowiązującej „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (art. 13, pkt.4) zapisano, cytując: „Rozprawę doktorską może także stanowić samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej, jeżeli wykazuje ona indywidualny wkład kandydata przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy, odpowiadający warunkom określonym w ust. 1.” Ustawa dopuszcza możliwość przedstawienia pracy doktorskiej w



postaci spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych. W przypadku prac wieloautorских wymagane są oświadczenia współautorów o ich wkładzie w opublikowane publikacje, co umożliwia ocenę indywidualnego wkładu autora pracy doktorskiej. Przyjmuję, że to przedłożony materiał badawczy i dyskusja wyników umieszczona w pracy doktorskiej, a opublikowana wcześniej w publikacjach wieloautorских, stanowi w znacznej części indywidualny wkład Doktorantki w rozwiązanie problemu naukowego i zgodnie z artykułem 13, p. 2 „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” może być podstawą do ubiegania się o stopień doktora w zakresie nauk technicznych. Natomiast niezacytowanie w dysertacji w/w prac mogłoby wskazywać na brak zgody pozostałych współautorów na wykorzystanie tych danych w postępowaniu o nadanie stopnia doktora Pani mgr inż. Ossowicz. W tej sytuacji, dlatego by rozwiać wątpliwości, oczekuję od Doktorantki w trakcie publicznej obrony pracy doktorskiej oceny Jej indywidualnego wkładu przy opracowywaniu koncepcji, wykonywaniu części eksperymentalnej, opracowaniu i interpretacji wyników tej pracy, jak to określa ustawa.

Praca doktorska pod względem edytorskim i językowym przygotowana jest bardzo starannie. Bardzo dobrze się ją czyta, zawiera 26 rysunków, 54 schematów oraz 34 tabele.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Pauli Ossowicz, pt. „Synteza nowych cieczy jonowych na bazie produktów pochodzenia naturalnego”, o ile stanowi indywidualne rozwiązanie procesu naukowego, spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595) i wnioskuję do Rady Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Pauli Ossowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bogusław Lisiecki