

[logo Chim Eco]

[logo cnrs]

Dr Peter Hesemann

[tekst w języku trzecim]: „Directeur de Recherche au CNRS”

[tekst w języku trzecim]: „Chimie Bio-inspirée et Innovations Ecologiques”

UMR 5021 CNRS-UM

Cap Delta

1682, rue de la Valsière x

34790 Grabels x

Francja

✉ peter.hesemann@umontpellier.fr

Ocena pracy doktorskiej Bartłom[ie]ja Gaidy: „Biopochodne ciecze jonowe jako prekursorzy zrównoważonych materiałów funkcjonalnych [Bio-Derived Ionic Liquids as Precursors for Sustainable Functional Materials]

Opracowanie autorstwa Pana Bartłom[ie]ja Gaidy bada syntezę i różnorodne zastosowania cieczy jonowych pochodzących z węglowodanów. Synteza tych związków została przeprowadzona poprzez derywatyzację węglowodanów takich jak glukoza i mannitol. W pracy przeanalizowano niektóre praktyczne zastosowania tych związków, koncentrując się na ich wykorzystaniu w materiałach zmienno fazowych jako prekursorów do tworzenia N-domieszkowanych materiałów węglowych [ang. *N-doped carbon materials*] oraz jako środków powierzchniowo czynnych.

Liczące 176 stron i napisane w języku angielskim opracowanie podzielone jest na pięć głównych rozdziałów.

Pierwszy rozdział zawiera zwięzłe wprowadzenie do tematu, przedstawiając główne cele badania. Określa kontekst badania, omawia zastosowane strategie syntezy oraz podkreśla motywacje i wyzwania. *Jednakże, moim zdaniem, rozdział ten byłby bardziej odpowiedni po sekcji przeglądu literatury, ponieważ pozwoliłoby to zbudować wprowadzenie w oparciu o dogłębne zrozumienie istniejącego dorobku w tej dziedzinie wiedzy.*

Drugi główny rozdział to przegląd literatury, który stanowi podstawę naukową dla pracy doktorskiej i wprowadza jej element badawczy. Rozdział rozpoczyna się od przeglądu cieczy jonowych (ang. *Ionic Liquids, IL*), w tym ich składu chemicznego, i śledzi historyczny rozwój tych związków. Przegląd podkreśla ewolucję cieczy jonowych w ciągu ostatnich dwóch dekad oraz omawia kluczowe osiągnięcia w tej dziedzinie, takie jak rozwój oligokationowych IL, cieczy poli(jonowych) i protonowych cieczy jonowych. Dodatkowo, przedstawiono podstawowe problemy środowiskowe związane z cieczami jonowymi: ich niską biodegradowalność, która stwarza ryzyko nagromadzenia w środowisku, zwłaszcza biorąc pod uwagę ich rosnące zastosowania w przemyśle chemicznym. Jako potencjalne rozwiązanie tego problemu przedstawiono ciecze jonowe pochodzące z biomasy, które mają mieć lepszą biodegradowalność.

Rozdział ten obejmuje również cukrowe ciecze jonowe [ang. *carbohydrate-based ILs* - ciecze jonowe oparte na węglowodanach] - klasę związków, o których pierwsze wzmianki pojawiły się prawie 20 lat temu. Od tego czasu podjęto znaczące wysiłki w celu włączenia tych cieczy jonowych do różnych procesów chemicznych i badań naukowych. Omawiana praca doktorska stanowi kompleksowy przegląd istniejącej literatury na temat cukrowych cieczy jonowych, podkreślając kluczowe strategie ich syntezy i derywatyzacji. Szczególną uwagę poświęcono toksyczności i biodegradowalności tych związków. Zilustrowano, w jaki sposób modyfikacja konwencjonalnych cieczy jonowych motywami węglowodanowymi może znacznie zmniejszyć ich toksyczność a zwiększyć biodegradowalność. Identyfikacja mechanizmów degradacji i charakterystyka metabolitów została przedstawiona jako ważny kierunek przyszłych badań.

Innym krytycznym aspektem cukrowych cieczy jonowych jest badanie ich stabilności termicznej i temperatur przejścia fazowego. Recenzowana praca doktorska bada kluczowe parametry wpływające na właściwości termiczne tych związków. Głównym odkryciem jest to, że znakowanie motywów węglowodanowych w cieczach jonowych zmniejsza ich stabilność termiczną: ciecze jonowe oparte na węglowodanach wykazują niższą stabilność termiczną w porównaniu do konwencjonalnych cieczy jonowych.

[koniec strony 1 z 3]



W drugiej części przedstawionego przeglądu literatury przeanalizowano potencjał użytkowy cukrowych cieczy jonowych w takich dziedzinach jak organokataliza, biomedycyna, ekologia, konwersja biomasy oraz konwersja i magazynowanie energii. W każdym z tych obszarów cukrowe ciecze jonowe wykazują obiecujące właściwości i znaczący potencjał dla przyszłych zastosowań.

Ogólnie rzecz biorąc, niniejszy przegląd literatury stanowi kompleksowe omówienie syntezy i zastosowań cukrowych cieczy jonowych. Rozdział ten czerpie inspirację z wcześniej opublikowanego artykułu przeglądowego. *Podczas gdy część pracy doktorskiej poświęcona cieczom jonowym jest dokładnie przedstawiona, drugi główny temat - chemia węglowodanów - został omówiony jedynie powierzchownie. Korzystne byłoby szersze omówienie chemii węglowodanów i metod funkcjonalizacji, zwłaszcza w odniesieniu do tworzenia węglowodanów jonowych. Wprowadzenie podstawowych pojęć chemii węglowodanów w tym rozdziale nie tylko wzbogaciłoby opracowanie, ale także dałoby możliwość wyjaśnienia kluczowych terminów i pojęć, o których mowa później, takich jak nomenklatura węglowodanów, numeracja węgli, formy otwarte i zamknięte, pojęcie „węgla anomerycznego” i powiązane tematy.*

Trzeci główny rozdział, zatytułowany „Wyniki i dyskusja”, stanowi rdzeń recenzowanej pracy doktorskiej, szczegółowo opisując wkład naukowy Pana Gaidy. Rozdział ten został podzielony na trzy kluczowe obszary dotyczące cukrowych cieczy jonowych (ILs):

- Cukrowe ciecze jonowe jako materiały zmiennofazowe,
- Cukrowe ciecze jonowe jako prekursorzy N-domieszkowanych materiałów węglowych, oraz
- Cukrowe ciecze jonowe jako środki powierzchniowo czynne.

Każdy temat jest przedstawiony w osobnej, dedykowanej sekcji, odzwierciedlającej dogłębną badanie.

Cukrowe ciecze jonowe jako materiały zmiennofazowe: W nowatorskim podejściu Pan Gaida bada integrację alkoholi cukrowych i cieczy jonowych w celu stworzenia zaawansowanych materiałów zmiennofazowych (ang. *phase change materials*, PCM). Szeroka gama cieczy jonowych na bazie glukozy została zsyntetyzowana przy użyciu wieloetapowych metod syntetycznych. Właściwości termiczne, takie jak temperatura topnienia i entalpia, zostały systematycznie scharakteryzowane za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) i porównane z niejonowym związkiem referencyjnym, alfa-D-glukopiranozydem metylo [ang. *methyl- α -D-glucopyranoside*]. Oparte na glukozie ciecze jonowe [ang. *glucose-derived ILs*] wykazały obiecujące właściwości termiczne i przemiany fazowe. Zaobserwowano jednak wyzwania, w tym powolną rekrytalizację, ograniczoną stabilność termiczną i częściowy rozkład, podkreślając obszary wymagające dalszej optymalizacji.

Aby zaradzić ograniczeniom zaobserwowanym w przypadku cieczy jonowych pochodzących z glukozy, zbadano inną klasę węglowodanów jonowych: **ciecze jonowe oparte na mannitolu**. Mannitol okazał się obiecującym kandydatem do rozwoju PCM ze względu na swoją liniową strukturę i silne oddziaływania wiązań wodorowych, które może tworzyć, co skutkuje wyższą entalpią topnienia w porównaniu do D-glukopiranozydu. Seria cieczy jonowych na bazie mannitolu została zsyntetyzowana przy użyciu standardowej procedury, a ich właściwości przejścia fazowego zostały dokładnie zbadane.

Podsumowując, **węglowodany jonowe wykazują duży potencjał jako PCM**. Analizy krystalograficzne i powierzchni Hirsfelda wykazały, że precyzyjne dostrojenie oddziaływań kation-anion (oddziaływania kulombowskie) i zdolność do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych są kluczowymi czynnikami wpływającymi na szybkie procesy topnienia i rekrytalizacji – [stanowiąc] kluczowe cechy dla wydajnych zastosowań przemiany fazowej. Podczas gdy entalpie topnienia zostały przedstawione w jednostkach J/g, omówienie tych wartości w J/mol zapewniłoby głębszy wgląd w wydajność termodynamiczną materiałów.

Cukrowe ciecze jonowe jako prekursorzy N-domieszkowanych materiałów węglowych: W celu syntezy N-domieszkowanych materiałów węglowych o dobrze zdefiniowanej morfologii i wysokiej porowatości, przygotowano serię cukrowych cieczy jonowych z przeciwianionami zawierającymi N poprzez wymianę anionów. Właściwości termiczne tych związków jonowych zbadano za pomocą DSC i TGA. Co godne uwagi, ciecze jonowe wykazywały znacznie zwiększoną stabilność termiczną w porównaniu do niejonowego odniesienia, metylo- α -D-glukopiranozydu, podkreślając wpływ szczepienia grupy jonowej na zachowanie termiczne cukrowych cieczy jonowych.



Następnie sole te zostały poddane karbonizacji w temperaturach od 500 do 800°C. Wyniki badań wykazały, że cukrowe ciecze jonowe umożliwiają produkcję pozostałości węglowych z wysoką wydajnością i znaczną zawartością azotu, co podkreśla ich potencjał w procesach karbonizacji.

[koniec strony 2 z 3]

[nagłówek jak na stronie 1]

Oceniono również właściwości elektrochemiczne materiałów karbonizowanych. Materiały wytworzone w najwyższych temperaturach w procesie karbonizacji wykazały lepszą wydajność, prawdopodobnie ze względu na tworzenie się domen grafitowych. Dodatkowo, włączenie zarówno azotu, jak i siarki przyczyniło się do zwiększenia transferu elektronów. Dzięki zastosowaniu twardych szablonów krzemionkowych do nanoodlewania, powierzchnia właściwa materiałów została dodatkowo zwiększona.

Jedna uwaga: należałoby inaczej zatytułować wnioski w zakończeniu tego rozdziału, aby odzwierciedlić badania elektrochemiczne, które nie zostały wcześniej szczegółowo opisane.

Środki powierzchniowo czynne na bazie węglowodanów. Ostatnia część tej pracy koncentruje się na syntezie środków powierzchniowo czynnych na bazie węglowodanów. W tym celu kationowe węglowodany z halogenkowymi przeciwionami poddano reakcji wymiany anionowej z laurylosiarczanem sodu lub kwasem cholewim/deoksycholewim. Otrzymane związki wykazywały krytyczne stężenie micelizacji (ang. *critical micelle concentrations*, CMC) w zakresie od około 2,5 do 15 mmol/L, potwierdzając ich potencjał jako skutecznych środków powierzchniowo czynnych.

Co interesujące, pochodne węglowodanów zawierające aniony cholanowe mogą również wykazywać właściwości jonowych ciekłych kryształów. *Jednak tworzenie faz ciekłokrystalicznych (ang. liquid crystalline, LC) nie zostało zbadane, pozostawiając ten punkt jako obiecującą drogę do przyszłych badań.*

Sekcja eksperymentalna dostarcza istotnych szczegółów na temat zastosowanych procedur. Opisy syntezy są wyjątkowo dokładne, zapewniając powtarzalność - krytyczny aspekt badań naukowych. Zsyntetyzowane związki zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, z dokładnym przypisaniem sygnałów.

Należy jednak zadać jedno drobne pytanie: *Czy heksan rzeczywiście był używany do procedur płukania, jak podano na s. 113?*

Podsumowując, praca doktorska bada interdyscyplinarny temat na przecięciu chemii węglowodanów i cieczy jonowych (IL), koncentrując się na ich potencjale zastosowań jako materiałów zmiennych fazowo (ang. *phase transition materials*, PTM) do magazynowania energii i jako środków powierzchniowo czynnych. Jest to imponujący zbiór badawczy, demonstrujący obietnicę cukrowych cieczy jonowych jako platformy cząsteczek do różnych zastosowań.

Dobór wyników przedstawionych w opracowaniu jest przemyślany, z podkreśleniem najważniejszych ustaleń. Co ciekawe, opublikowane artykuły dostarczają jeszcze więcej szczegółów i dodatkowych wyników, co jest nieco zaskakujące, ale podkreśla zakres badań kandydata. Kandydat skutecznie podsumował swoją pracę, aby przedstawić najważniejsze osiągnięcia, wykazując się słusznym osądem. Warto zauważyć, że dwa z trzech głównych rozdziałów są przedmiotem opublikowanych artykułów naukowych. W sumie kandydat przyczynił się jako współautor do czterech recenzowanych publikacji, co odzwierciedla jakość i wpływ jego pracy.

Biorąc pod uwagę znaczną liczbę i bardzo wysoką jakość przedstawionych wyników, w połączeniu ze szczegółową i precyzyjną prezentacją, przychylam się do przyjęcia pracy do dalszych etapów przewodu doktorskiego i przedstawienia przez Pana Gaidę pracy członkom komisji doktorskiej w celu uzyskania stopnia doktora habilitowanego gliwickiej Uczelni.

Montpellier, 20 stycznia 2025 r.

[podpis odręczny]

Peter HESEMANN

[tekst w języku trzecim: „Directeur de Recherche au CNRS”]

Ja, Małgorzata Sokołowska, tłumacz przysięgły języka angielskiego w Gliwicach, nr wpisu na listę tłumaczy przysięgłych TP/1509/05. Poświadczam zgodność niniejszego tłumaczenia z okazanym mi plikiem pdf sporządzonym w języku angielskim. Gliwice, dnia 30 stycznia 2025 r. Repertorium nr 044 /2025.

