



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Fizyki

Prof. dr hab. inż. Ryszard Buczyński

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

Ul. Pasteura 5

02-093 Warszawa

e-mail: [ryszard.buczynski@fuw.edu.pl](mailto:ryszard.buczynski@fuw.edu.pl)

Tel. + 48 22 5532023

**Recenzja**  
**pracy doktorskiej**  
**" Synteza, właściwości oraz zastosowanie cieczy jonowych,**  
**zawierających w swojej strukturze jedno lub kilka ugrupowań**  
**nienasyconych"**  
**mgr Andrei Szpecht**

Rozprawa doktorska jest poświęcona badaniom właściwości fizykochemicznych wybranej grupy cieczy jonowych oraz ich zastosowaniom to wytwarzania struktur planarnych przeznaczonych dla fotoniki. Praca obejmuje szeroko zakrojony zakres prac eksperymentalnych obejmujących syntezę cieczy jonowych i ich charakteryzację. Praca powstała pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Hieronima Maciejewskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu..

W rozprawie Autorka bada właściwości fizykochemiczne samodzielnie syntetyzowanych nienasyconych cieczy jonowych zawierających w strukturze kationu ugrupowania allilowe oraz 4-winylobenzylowe, nowe metody reakcji metatezy soli zawierających aniony alkilosiarczanowe oraz możliwości strukturyzacji cieczy jonowych polimeryzowanych przy pomocy promieniowania UV oraz wiązki elektronowej. Przedstawiona rozprawa zawiera szczegółowy opis syntezy wybranych cieczy jonowych oraz ich charakteryzację spektroskopowa, chromatograficzną oraz szczegółowa analizę otrzymanych wyników.



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

Badanie cieczy jonowych jest rozwijaniem od ponad 20 lat, ale wciąż jest aktualnym tematem badawczym rozwijającym w wiodących ośrodkach naukowych na świecie. Główne zainteresowanie badaczy i zdecydowana większość publikacji naukowych skupia się na opracowywaniu nowych nasyconych cieczy jonowych to zastosowań jako katalizatory, rozpuszczalniki, elektrolity. Tylko nieliczne prace badawcze dotyczą nienasyconych cieczy jonowych, które posiadają właściwości polimeryzacyjne. Doktorantka w swojej pracy badawczej podejmuje oryginalną i dotychczas nie badaną powszechnie tematykę opracowywania nienasyconych cieczy jonowych przeznaczonych do otrzymywania strukturyzowanych elementów optycznych poprzez polimeryzację. Ta tematyka badawcza jest nowa, gdyż pierwsza praca dotycząca możliwości strukturyzowania spolimeryzowanych cieczy jonowych przy pomocy wiązki elektronowej opublikowana została w 2015 roku w prestiżowym czasopiśmie Langmuir przez zespół H. Minamimoto i inn. Od tego czasu obserwujemy rosnące zainteresowanie tą tematyką i pierwsze znaczące publikacje w tej dziedzinie, co świadczy o aktualności i dużym potencjale naukowym zastosowania cieczy jonowych m.in. w fotonice.

W porównaniu z innymi polimerami olbrzymia zaletą cieczy jonowych stanowi możliwość swobodnego zaprojektowania ich struktury pozwalająca na szerokie kształtowanie właściwości fluorescencyjnych, magnetycznych oraz optycznych w tym współczynnika załamania. Drugą unikalną cechą cieczy jonowych jest brak konieczności dodawania dodatkowego rozpuszczalnika do przeprowadzenia procesu polimeryzacji, co jest powszechnie wymagane dla innych związków organicznych. W przypadku cieczy jonowych proces polimeryzacji pod wpływem wiązki elektronowej następuje więc bez odparowania rozpuszczalnika. Jest to niezwykle istotne, gdyż w tym przypadku proces polimeryzacji i jednocześnie strukturyzacji cieczy jonowej można przeprowadzić bezpośrednio w komorze klasycznego mikroskopu elektronowego. Połączenie obu cech, swobody zaprojektowania właściwości fizyko-chemicznych cieczy jonowych oraz możliwości mikrostrukturyzacji przy pomocy powszechnie używanych mikroskopów elektronowych stwarza nowy obszar badawczy o olbrzymich możliwościach otrzymywania w stosunkowo prosty sposób nowych materiałów funkcjonalnych dla fotoniki. Ze względu na początkowy etap rozwoju



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

strukturyzacji materiałów jonowych to zagadnienie należy uznać za bardzo dobry wybór obszaru badawczego do pracy doktorskiej.

Praca doktorska mgr Andrei Szpecht zawiera wyniki badań opublikowane w latach 2019-21 w 5 artykułach w czasopismach z dziedziny chemii indeksowanych przez Web of Science i posiadających wysokie współczynniki IF. Pani mgr. Szpecht jest pierwszym autorem w jednej z powyższych publikacji oraz drugim autorem w 2 kolejnych pracach co świadczy o jej istotnej roli w opublikowanych badaniach. Prace obejmują szeroki zakres badań obejmujący syntezę cieczy jonowych, ich charakteryzację oraz ich zastosowanie wymagające udziału szerokiego zespołu badawczego z komplementarnymi kompetencjami, stąd wynika zapewne dalsza pozycja doktorantki na liście autorów w pozostałych 2 pracach. Zgodnie z oświadczeniami współautorów doktorantka pełniła w nich kluczową rolę w zakresie opracowania i wykonania syntezy cieczy jonowych oraz charakteryzacji ich właściwości fizykochemicznych w tym głównie spektroskopowych i gęstościowych. Doktorantka jest również współautorką w dwóch zgłoszeniach patentowych dotyczących sposobu wytwarzania planarnych struktur fonicznych na bazie cieczy jonowych oraz oryginalnej metody wytwarzania mikroziorników zawierających cieczy jonowe.

Spośród opublikowanych prac w dorobku mgr Szpecht moją szczególną uwagę zwróciły 2 prace. Pierwsza praca zatytułowana „Electron Beam Patterning of Polymerizable Ionic Liquid Films for Application in Photonics” została opublikowana w 2020 roku w czasopiśmie *Langmuir* (IF= 3,557) i przedstawia eksperymentalne wyniki mikrostrukturyzacji samodzielnie opracowanych wielonienasyconych cieczy jonowych za pomocą wiązki elektronowej. Druga praca zatytułowana „Synthesis and characterization of potentially polymerizable amine-derived ionic liquids bearing 4-vinylbenzyl group” która została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids* (IF= 5.065) w 2019 roku, zawiera oryginalne wyniki badań dotyczących metod syntezy i charakteryzacji cieczy jonowych zawierających w kationu ugrupowania 4-winylobenzylowe. Ze względu na niewielki okres jaki upłynął od opublikowania prac trudno osądzić jaki będą miały one wpływ na rozwój dziedziny. Prace te jednak już zostały zauważona przez środowisko, o czym świadczą pierwsze cytowania obce.



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Fizyki

Doktorantka postawiła sobie w pracy następujące cele: syntezę i charakteryzację cieczy jonowych jedno i wielonienasyconych zawierających w strukturze kationu ugrupowania allilowe, które umożliwiają polimeryzację i mikrostrukturyzację przy pomocy wiązki elektronowej lub 4-winylobenzylowe, które umożliwiają polimeryzację i mikrostrukturyzację przy pomocy wiązki promieniowania UV. Kolejne cele pracy to opracowanie nowej metody reakcji metatezy soli zawierających aniony alkilosiarczanowe, a także weryfikacja możliwości opracowanych nienasyconych i wielonasyconych cieczy jonowych do wytwarzania planarnych mikrostruktur.

Sformułowana przez Autorkę teza rozprawy doktorskiej brzmi: „Zrozumienie zależności pomiędzy wpływem rodzaju i ilości ugrupowań nienasyconych na właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych oraz zastosowanie ich w procesie wytwarzania polimerowych struktur planarnych, przy wykorzystaniu skupionej wiązki elektronów, dostarczają podstawowej wiedzy na temat opracowania nowoczesnych metod wytwarzania materiałów polimerowych, przeznaczonych do tworzenia materiałów fotonicznych”. Takie sformułowanie tezy jest dość zawile i nie ułatwia docenienia wkładu Doktorantki w rozwój dziedziny oraz jej oryginalnych osiągnięć naukowych. Upraszczając jej formalny opis teza badawcza sprowadza się do opracowania oryginalnej metody syntezy oraz wyznaczenia kluczowych właściwości wybranych cieczy jonowych umożliwiających wytwarzanie optycznych struktur planarnych.

Praca doktorska mgr Andrei Szpecht składa się z cyklu pięciu publikacji poprzedzonych krótkim wprowadzeniem merytorycznym, omówieniem najważniejszych wyników i ich analizą uwzględniającą cele pracy oraz tezę rozprawy.

Pierwsza publikacja .D1 w cyklu „Synthesis and characterization of nitrogen-based ionic liquids bearing allyl groups and examples of their application „zawiera nowe oryginalne wyniki dotyczące opracowani syntezy i charakteryzacji grupy 18 cieczy jonowych zawierających w swojej strukturze aniony halogenkowe i sulfonianowe.-Oryginalnym wkładem badawczym Doktorantki była synteza wszystkich przedstawionych cieczy jonowych, ich charakteryzacja spektroskopowa ,pomiaru gęstości oraz przede wszystkim określenie



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

całkowitej czystości metodą chromatografii jonowej. Ze względu na planowane zastosowanie cieczy w fotonice i optyce zintegrowanej, czystość i tym samym, charakterystyka spektralna miały szczególne znaczenie.

W drugiej publikacji zatytułowanej „Synthesis and characterization of potentially polymerizable amine-derived ionic liquids bearing 4-vinylbenzyl group” przedstawione zostały metody syntezy oraz opracowane nowe nienasycone cieczy jonowe zawierających w strukturze kationu ugrupowania 4-winylobenzylowe oraz grupy anionowe zawierające chlorki lub sulfoniany. W pracy wykazano możliwość strukturyzacji nowo opracowanych cieczy jonowych przy pomocy wiązki elektronowej o znacząco obniżonej energii wiązki w porównaniu do wcześniejszych prac. Przedstawione w pracy wytworzone periodyczne struktury testowe miały okres poniżej 1 mikrona. Doktorantka w ramach prac badawczych przeprowadziła syntezę wszystkich opisanych w pracy cieczy jonowych, wykonała ich pomiary gęstości oraz charakterystyki spektroskopowe.

Głównym osiągnięciem zaprezentowanym w trzeciej pracy D3 zatytułowanej „Versatile Method for the Simultaneous Synthesis of Two Ionic Liquids, Otherwise Difficult to Obtain, with High Atom Economy,, jest opracowanie nowej metody syntezy 16 nowych cieczy jonowych zawierających aniony sulfonianowe przy zastosowaniu wymiany anionów wykorzystującej sulfoniany jako substraty. Opracowana metoda pozwala na wytworzenie cieczy jonowej o wysokiej czystości anionów na poziomie powyżej 99,3%. Doktorantka była w pracy odpowiedzialna za syntezę i charakterystykę spektroskopową wszystkich opracowanych cieczy jonowych.

Pozostałe 2 publikacje D4 i D5 odnoszą się bezpośrednio do zastosowania opracowanych cieczy jonowych do wytwarzania struktur planarnych.

W pracy D4 zatytułowanej „Electron Beam Patterning of Polymerizable Ionic Liquid Films for Application in Photonics,, przedstawiona została nowa metoda syntezy cieczy jonowych zawierających w swojej strukturze aniony sulfonianowe, w ramach której możliwe jest otrzymanie soli o znacznie zmniejszonej zawartości anionów halogenkowych i poprawienie adhezji spolimeryzowanych cieczy jonowych do podłoża. Istotną cechą



opracowanej metody jest także ograniczenie zanieczyszczenia cieczy jonowych chlorem, który negatywnie wpływa na stabilność i zwiększa higroskopijność spolimeryzowanych cieczy jonowych. W pracy zaobserwowano interesujący efekt termokapilarny odpowiadający za zmiany kształtu warstwy cieczy jonowej podczas polimeryzacji z zastosowaniem wiązki elektronowej. W powyższej pracy rolą Doktorantki było opracowanie przedstawionej oryginalnej metody syntezy cieczy jonowych oraz ich charakterystyka spektroskopowa.

Praca D5 „Interaction of electron beam with ionic liquids and its application for micropatterning” była poświęcona badaniom wpływu wiązki elektronowej na zmiany fizykochemiczne cieczy jonowych podczas procesu polimeryzacji i wykonywania mikrostrukturyzacji. W pracy zidentyfikowano i przeanalizowano dwa współistniejące mechanizmy polimeryzacji zachodzące w badanych cieczach jonowych: polimeryzacja wolnorodnikowego wzrostu łańcucha przez grupy allilowe i sieciowanie pomiędzy rodnikami monomer/oligomer/polimer. Ponadto w pracy wykonano optymalizacje parametrów wytwarzania testowych mikrostruktur o rozmiarach pojedynczych mikronów i wykazano możliwość wykonywania zamkniętych mikrozbiorników z niespolimeryzowaną cieczą jonową oraz struktur przestrzennych 3D. Doktorantka w ramach prac badawczych przeprowadziła syntezę wszystkich opisanych w pracy cieczy jonowych, oraz wykonała charakterystyki spektroskopowe oraz chromatograficzne.

Przedstawioną przez mgr Andreę Szpecht rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko. Praca zawiera nowe wartościowe wyniki dotyczące opracowania nowych wielonienasyconych cieczy jonowych o właściwościach zoptymalizowanych do przeprowadzenia selektywnej polimeryzacji przy zastosowaniu standardowych źródeł: promieniowania UV oraz wiązki elektronowej pochodzącej z powszechnie używanego skaningowego mikroskopu elektronowego. Opracowane metody syntezy cieczy jonowych ze zdefiniowanymi i przebadanymi nienasyconymi wiązaniami kationowymi stanowią ważny wkład w rozwój nowych funkcjonalnych materiałów dla fotoniki. Eksperymentalna weryfikacja możliwości strukturyzacji opracowanych cieczy jonowych udowodniła osiągnięcie ich postulowanych cech w zakresie kontrolowanej, selektywnej polimeryzacji i stabilność otrzymanych struktur. Praca stanowi ważny element dopiero rozwijających się badań nad zastosowaniem cieczy jonowych



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

do budowy mikrostrukturyzowanych elementów fotonicznych. W mojej ocenie rozważane w pracy nowe ciecze jonowe będą stanowić doskonałą podstawę do budowy nowych czujników i mikroreaktorów optofluidycznych typu lab-on-fiber and lab-on-chip i wykraczają poza zakres obecnej wiedzy w dziedzinie strukturyzowania materiałów polimerowych dla fotoniki. W szczególności interesujące jest zastosowanie opracowanych przez doktorantkę cieczy jonowych do opracowania nowych układów interferometrycznych umieszczonych na końcu światłowodu lub na spolerowanym boku światłowodów typu D-shape umożliwiających budowę zaawansowanych czujników biochemicznych. Za szczególnie interesujące uznaje wyniki dotyczące możliwości mikrokapsułowania niespolimeryzowanych cieczy jonowych oraz otrzymywania struktur przestrzennych 3D. Fotoniczne struktury 3D są szczególnie trudne do otrzymania znanymi metodami stereolitografii, wymagają używania drogich specjalistycznych metod i posiadają duże ograniczenia związane z rozmiarami i funkcjonalnością. Zaproponowana w rozprawie metoda, opublikowana w pracy D5 i zgłoszona w patencie D2, używająca podwójnego naświetlania wiązką elektronową o różnych mocach jest prosta, elegancka i daje olbrzymie możliwości budowy struktur typu MOEMS, szczególnie pożądanych w optyce zintegrowanej do sterowania układami fonicznymi i do zastosowań czujnikowych.

Jak każda rozprawa doktorska, poniższa praca ma także słabsze aspekty. W pracy pewien niedosyt pozostawia brak w rozprawie osobnego rozdziału opisującego stan wiedzy w dziedzinie cieczy jonowych i ich zastosowań. Uniemożliwia to łatwe zrozumienie wkładu Doktorantki w rozwój dziedziny. Należy dodać że taka analiza znajduje w poszczególnych 5 publikacjach z cyklu, natomiast odnoszą się one wyrywkowo do poszczególnych zagadnień omawianych w publikacjach, a nie do całości dziedziny syntezy i zastosowań nienasyconych cieczy jonowych której dotyczy rozprawa. Ponadto przedstawione wnioski opisane przez Doktorantkę we wprowadzeniu do cyklu choć bardzo precyzyjnie wskazujące na najważniejsze osiągnięte cele nie zawierają analizy ich wpływu na stan wiedzy. Uniemożliwia to bezpośrednią ocenę, jak istotne dla rozwoju cieczy jonowych i ich zastosowań są osiągnięcia mgr Andrei Szpecht przedstawione w dysertacji. Niemniej wagę tych osiągnięć można jednak ocenić pośrednio na podstawie cyklu publikacji. Przedstawione wyniki strukturyzowanych



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

cieczy jonowych nie zawierają charakterystyki parametrów optycznych wytworzonych struktur. Doktorantka wytworzyła tylko testowe struktury pozwalające na określenie rozdzielczości metody i jakość otrzymanych struktur. Wytworzenie pierwszych struktur fotonicznych w postaci falowodów lub siatek dyfrakcyjnych umożliwiłoby bezpośrednią weryfikację jednorodności otrzymywanych struktur, określenie ich tłumienności, poziomu rozpraszania i absorpcji. Jednak zrozumiałe jest, że zakres prac badawczych przeprowadzonych w ramach niniejszego doktoratu był bardzo szeroki i doktorantka postawiła sobie za cel głównie opracowania metod optymalizacji syntezy cieczy jonowych pod kątem ich polimeryzacji i strukturyzacji.

Powyższe uwagi odnoszą się do słabszych aspektów pracy i w żaden sposób nie podważają znaczących osiągnięć naukowych Doktorantki, które zostały niezależnie potwierdzone poprzez pozytywne zrecenzowanie i opublikowanie ich wyników w renomowanych czasopismach o zasięgu naukowym. Należy także docenić olbrzymia pracę włożoną w opracowanie procedur syntez ponad 25 rodzajów cieczy jonowych oraz żmudną analizę ich właściwości fizykochemicznych. Opracowane cieczy jonowe, które zostały z sukcesem zastosowane do wykonania mikrostruktur przedstawionych w pracach D4 i D5 są wynikiem czasochłonnych badań i umiejętności opanowanych przez doktorantkę w trakcie całego kilkuletniego cyklu prac badawczych.

Podsumowując, postawione w rozprawie cele należy uznać za osiągnięte, a tezę pracy za pozytywnie zweryfikowaną. Uzyskane wyniki stanowią oryginalny i istotny krok w rozwoju cieczy jonowych jako nowa grupa materiałów funkcjonalnych przeznaczonych do zastosowań fotonicznych i optofluidycznych, w szczególności w układach typu lab-on-fiber and lab-on-chip.

Mając na uwadze bardzo aktualną tematykę pracy, jej olbrzymi potencjał praktyczny oraz wysoki poziom naukowy rozprawy wnoszącej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej magister Andrei Szpecht. W szczególności na wyróżnienie zasługują oryginalne osiągnięcia badawcze dotyczące zaprojektowania i otrzymania cieczy jonowych z jednym lub wieloma ugrupowaniami allilowymi oraz eksperymentalna weryfikację ich selektywnej polimeryzacji i





UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Fizyki

wytworzenia testowych elementów mikrostrukturalnych. Ponadto, Doktorantka opracowała oryginalną metodę syntezy cieczy jonowych zawierających w swojej strukturze aniony sulfonianowe, która umożliwia otrzymanie soli o znacznie zmniejszonej zawartości anionów halogenkowych, postrzeganych jako aniony niepożądane w zastosowaniach fonicznych ze względu na silne właściwości higroskopijne oraz niestabilna czasowo adhezje do podłoży szklanych i półprzewodnikowych. Wyniki badań zostały opublikowane m.in. w jednym z najlepszych czasopism naukowych w dziedzinie inżynierii materiałów warstwowych Langmuir (IF= 3,557) oraz cieczy organicznych Journal of Molecular Liquids (IF= 5.065), a także stały się podstawą dwóch zgłoszeń patentowych.

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska oraz dotychczasowy dorobek mgr Andrei Szpecht spełniają wymogi stawiane przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, jak również zgodnie z Ustawą z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw, w części dotyczącej stopnia doktora i może być podstawą do ubiegania się o stopień doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie rozprawy do obrony publicznej.

Warszawa, 10.10.2021

Prof. dr hab. inż. Ryszard Buczyński