



Białystok, 18.03.2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej **mgra Marcina Rakowieckiego** zatytułowanej „**Synteza metabolitów i produktów degradacji wybranych herbicydów z grupy sulfonilomoczników**” przedstawiona w formie monografii, przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Jacka Ścianowskiego (promotor) oraz dr Marcina Budnego (promotor pomocniczy)

Recenzja została sporządzona w odpowiedzi na pismo Pani Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, prof. dr hab. Iwony Łakomskiej z dnia 13 grudnia 2023 w związku z prowadzeniem przewodu doktorskiego mgr. Marcina Rakowieckiego.

Wstęp

Używanie środków chemicznych jest najważniejszą metodą wykorzystywaną w celu zmniejszenia liczby organizmów szkodliwych dla roślin uprawnych. Jedną z kategorii często eksploatowanych herbicydów, są sulfonilomoczniki (SM), które stanowią powyżej 10% stosowanych środków ochrony roślin. Według danych WSSA-Herbicide Site of Action (SOA) Classification List (dostęp 18.03.2024), ponad 30 związków z tej grupy jest dostępnych w sprzedaży. Sulfonilomoczniki, używane jako herbicydy, można podzielić na dwie klasy związków, zawierające układ triazyny lub pirymidyny. SM m.in. ulegają reakcjom hydrolizy i tworzenia soli, a w środowisku (gleba, wody powierzchniowe), również procesom mikrobiologicznym oraz fotodegradacji. Szczególną uwagę poświęca się produktom powstałym pod wpływem działania na SM, promieniowania UV oraz reakcjom zachodzącym w roztworach wodnych. Wyniki badań jasno wskazują, że niektóre z produktów przemiany herbicydów z grupy sulfonilomoczników, są substancjami potencjalnie toksycznymi.

W konsekwencji, istnieje pilna potrzeba utworzenia bazy danych, w których zebrane byłyby informacje dotyczące struktury, właściwości, toksyczności oraz trwałości w środowisku związków powstałych w wyniku przekształcenia sulfonilomoczników.

Z uwagi na powyższe, wybór tematyki badawczej podjętej przez mgr. Marcina Rakowieckiego uważam za zasadny.

Ocena redakcyjnej strony pracy

Rozprawa doktorska mgr. Marcina Rakowieckiego ma formę klasycznej monografii, składa się z 3 części (teoretycznej, *Wyników i dyskusji* oraz eksperymentalnej) i została przedstawiona na 131 stronach tekstu ilustrowanego 47. schematami i 9. tabelami. Dostarczona do recenzji praca zawiera ponadto spis skrótów, wstęp, cel i plan badań, literaturę cytowaną (zawierającą 138 pozycji), streszczenie w języku polskim oraz dorobek naukowy Autora.

Ocena merytoryczna badań przedstawionych w rozprawie

Przedmiotem badań było otrzymanie 29 produktów przemiany 5 herbicydów z grupy SM (związek 24, 44, 45, 55 i 57), a następnie utworzenie biblioteki wzorców analitycznych.

W *Części teoretycznej* pracy (liczącej 42 strony) Doktorant zapoznaje czytelnika z podstawowymi informacjami dotyczącymi herbicydów z grupy sulfonilomoczników. Następnie omawia ich właściwości biologiczne i fizykochemiczne. W kolejnym rozdziale przedstawia warunki i produkty degradacji fotochemicznej. Rozdział 5. poświęcony jest metodom otrzymywania poszczególnych SM. *Część teoretyczna* pracy bardzo dobrze wprowadza czytelnika w zagadnienia związane z badaniami opisanymi w pracy, a w szczególności rozdział 6. wyjaśniający zasadność podjętych badań w ramach rozprawy doktorskiej. Odnośniki literaturowe są starannie dobrane, a zamieszczony przegląd literatury świadczy o tym, że Doktorant wnikliwie zapoznał się z piśmiennictwem dotyczącym tematyki prezentowanej w dysertacji i posiada dużą wiedzę w tym zakresie.

Badania własne opisane zostały na 23 stronach, w części pracy zatytułowanej *Wyniki i dyskusja*. W ramach założonego celu, opracowano metody, a następnie zsyntezowano produkty przemiany 5 herbicydów z grupy SM (związek 24, 44, 45, 55

i 57), sprawdzono wpływ warunków kwasowych i zasadowych na sulfonilomoczniki 24, 44, 45 i 55 oraz wpływ promieniowania o długości fali 254 nm. i 365-366 nm. na herbicydy 24 i 44. Opracowano również metodę ilościowego i jakościowego oznaczenia jodosulfuronu metylu (44) i produktów jego przekształcenia w próbkach wody.

Autor wykazał przy tym umiejętność właściwego zaplanowania eksperymentu i posługiwania się nowoczesnymi technikami badawczymi.

Interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń merytorycznych, mam jednak pewne uwagi, które wymagają wyjaśnienia lub komentarza:

1. Stwierdzenie „degradacja cząstek substancji aktywnych” (str. 12) jest niepoprawne.
2. Autorowi nie udało się uniknąć błędów stylistycznych, w tym miejscu wymieniam kilka z nich: „Do przetestowania wybrano kilka różnych pierścieni heterocyklicznych” (str. 15), „Na koniec przeprowadzono modyfikację mostka z pozostawieniem grupy arylowej” (str. 16), „ugrupowanie mocznikowe rozszczepia się” (str. 23), „potwierdzenie tożsamości głównych produktów” (str. 25), „Triflusuifuron metylu (57) fotodegraduje dwiema drogami związanymi z utratą dwutlenku siarki” (str. 30), „metoda otrzymywania pierścienia 122” (str. 36), „W wygrzanej kolbie jednoszyjnej” (str. 90).
4. W rozprawie często brakuje odniesień w tekście, na której stronie znajduje się np. tabela czy struktura konkretnego związku, co w odczuciu czytającego jest bardzo uciążliwe.
5. Autor błędnie określa proces hydrolizy estru jako „demetylacja”.
6. Język pracy w wielu miejscach jest nieprecyzyjny, np. na str. 64. „Degradacje planowano przeprowadzić (...) w wodzie bez ingerencji w pH”, „rozpuszczalniki organiczne nawet w małych stężeniach”, na str. 66. „Reakcje demetylacji przeprowadzono modyfikując warunki” (na czym polega owa „modyfikacja”, Autor nie wyjaśnia), „degradacja kwasowo-zasadowa” (powinno być „warunki kwasowe i zasadowe”), na str. 70. „w wyniku selektywnej zasadowej degradacji otrzymano trzy metabolity” (w tym przypadku możemy mówić o hydrolizie, nie o „degradacji”; pochodzące z ł. łacińskiego słowo „*degradatio*”, znaczy rozpad na mniejsze fragmenty), „Końcowe związki otrzymano w ilościach od 5 do 25 g.” (str. 86), „końcowe” tzn. które?
7. Co Autor miał na myśli pisząc na Schemacie 43. (str. 74), że powstaje związek 242 „lub” 121?

8. Na str. 77., zastanawiające jest stwierdzenie „próbkę naświetlano przez określony czas”, tzn. jaki? Czy sprawdzono wpływ długości czasu naświetlania na otrzymywane produkty?
9. Nieprawidłowy zapis temperatur topnienia substancji (Tabela 2, str. 24). Temperatura topnienia powinna być podana w postaci zakresu temperatur.
10. W *Części eksperymentalnej*, zastosowano skrót z j. angielskiego „equiv.” zamiast skrótu pochodzącego z j. polskiego. Jaką konkretnie temperaturę topnienia ma Doktorant na myśli pisząc „t. top. > 333 °C” (związek **70**, str. 90), „t. top. > 300 °C degradacja” (związek **71**, str. 91), „t. top. 194 °C degradacja” (związek **185**, str. 98).
11. Na str. 26. znajduje się niewłaściwie zapisane połączenie grupy $-SO_3H$.
12. Na str. 72. znajduje się błąd ortograficzny „w skutek”.

Niezależnie od wątpliwości przedstawionych powyżej, pragnę podkreślić, że przedstawioną do recenzji pracę doktorską pana Marcina Rakowieckiego oceniam pozytywnie. Dysertacja zawiera obszerny materiał doświadczalny, a zakres wykonanej pracy eksperymentalnej, wymagał wiedzy teoretycznej i umiejętności manualnych.

Po lekturze rozprawy oraz przedstawionych w autoreferacie celów i zagadnień badawczych stwierdzam, że zostały one zrealizowane i są zgodne z przedstawionymi wynikami badań.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że badania, jakie wykonał mgr Marcin Rakowiecki w ramach rozprawy doktorskiej zatytułowanej „*Synteza metabolitów i produktów degradacji wybranych herbicydów z grupy sulfonilomoczników*” zakresem stosowanych metod i otrzymanych wyników, a także sposobem dokumentacji wyników odpowiada wymogom stawianym pracom doktorskim i tym samym, spełnia wymagania określone art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018, poz. 1668 i późn. zm.).

W związku z powyższym, wnioskuję do Pani Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, prof. dr hab. Iwony Łakomskiej o dopuszczenie pana Marcina Rakowieckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Handwritten signature:
Izabela Fortyska