

Streszczenie rozprawy doktorskiej

mgr inż. Marcin Gano

„Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie”

Promotor: dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

Prezentowana rozprawa doktorska obejmuje syntezę oraz charakterystykę chiralnych czwartorzędowych soli pirolidyniowych, opartych na strukturze *N*-(2-hydroksyetylo)-pirolidyny, zawierających w kationie fragment pochodzący od alkoholi terpenowych, tj. (–)-mentolu, (–)-borneolu i (+)-fencholu oraz ich zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera. Celem badań było rozszerzenie wiedzy w zakresie asymetrycznej indukcji w reakcji Dielsa-Aldera i rozwój systemów katalitycznych opartych na chiralnych cieczach jonowych (CILs) oraz metalicznych katalizatorach do enancjoselektywnego przeprowadzenia tej reakcji.

Praca składa się z trzech głównych rozdziałów: części literaturowej, omówienia wyników badań i części eksperymentalnej. W części literaturowej przedstawiono informacje na temat syntezy chiralnych cieczy jonowych, w oparciu o związki terpenowe wraz z przykładami ich zastosowania w syntezie organicznej. Dokonano także analizy danych literaturowych dotyczących reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych, ze szczególnym uwzględnieniem wykorzystania chiralnych cieczy jonowych, połączeń ILs z kwasami Lewisa i chiralnymi ligandami. Ponadto przedstawiono przykłady asymetrycznej reakcji Dielsa-Aldera katalizowanej chiralnymi kompleksami salenowymi w środowisku rozpuszczalników organicznych.

W ramach badań własnych opracowano warunki syntezy 21 nowych chiralnych soli z kationem *N*-(2-hydroksyetylo)-*N*-terpenoksymetylopirolidyniowym z fragmentem terpenowym pochodzącym od naturalnych alkoholi (–)-mentolu, (–)-borneolu i (+)-fencholu. Dziesięć spośród otrzymanych chiralnych soli zalicza się do grupy chiralnych cieczy jonowych - sześć soli, zbudowanych z anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego [NTf₂] i bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidkowego, [NPf₂] była cieczami już w temperaturze pokojowej, a kolejne cztery sole posiadały temperatury topnienia poniżej 100°C.

Przeprowadzono identyfikację otrzymanych soli za pomocą metody protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego, wysokorozdzielczej spektrometrii mas oraz analizy elementarnej. Ustalono czystość optyczną zsyntezowanych związków wykorzystując metodę NMR z chiralnym odczynnikiem indukującym przesunięcie chemiczne. Dla wszystkich chiralnych soli określono właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatura

przemian fazowych, skręcalność właściwa, stabilność termiczna, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie. Ponadto, dla ciekłych związków oznaczono lepkość i gęstość w funkcji temperatury oraz współczynnik załamania światła, napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania materiałów o różnym charakterze.

Ustalono, że najwyższą trwałością termiczną charakteryzują się sole z fragmentem (+)-fencholu w kationie, zaś najmniejszą - sole z fragmentem (-)-mentolu. Z kolei stabilność termiczna soli z tym samym kationem zwiększa się w następującym szeregu anionów: $[Cl] < [OTf] \sim [C_4F_9SO_3] < [PF_6] \sim [BF_4] < [NTf_2] < [NPf_2]$. Wykazano, że chiralne ciecze jonowe z anionem $[NTf_2]$ i $[NPf_2]$ mogą być stosowane w temperaturach do 100°C bez utraty aktywności optycznej. Spośród chiralnych cieczy jonowych ciekłych w temperaturze otoczenia, najmniejszą lepkością charakteryzują się sole z fragmentem mentolu, następnie fencholu a największą z fragmentem borneolu.

W kolejnym etapie uzyskane chiralne ciecze jonowe z anionem $[NTf_2]$ i $[NPf_2]$, wykorzystano do utworzenia układów katalitycznych - chiralna ciecz jonowa/kwas Lewisa i chiralna ciecz jonowa/kwas Lewisa/chiralny ligand salenowy. Chiralne ciecze jonowe i otrzymane układy katalityczne zastosowano w reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu z dienofilami z grupy α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów. Zbadano wpływ struktury kationu i anionu chiralnej cieczy jonowej, rodzaju metalu i przeciwjonu kwasu Lewisa oraz struktury liganda salenowego na konwersję dienofila, diastereoselektywność oraz indukcję asymetryczności w produkcie reakcji. Ponadto określono wpływ temperatury reakcji, stężenia kwasu Lewisa w cieczy jonowej i względem dienofila oraz stosunku molowego kwasu do liganda na przebieg procesu.

Jako kwasy Lewisa zastosowano triflany różnych metali (Zn, Mg, Cu, Sn, Bi, In, Sc, Y, Nd, Yb), a w przypadku katalizatorów cynkowych wykorzystano ponadto bromek, chlorek, octan i bistriflimidek cynku. W roli ligandów salenowych zastosowano pochodne 1*R*,2*R*- i 1*S*,2*S*-diaminocykloheksanu oraz czterech aldehydów: 3,5-dibromosalicylowego - ligand L1(*R,R*) i L1(*S,S*), 3-metoksy-5-nitrosalicylowego - ligand L2(*R,R*) i L2(*S,S*), 3,5-di-*tert*-butylosalicylowego - ligand L3(*R,R*) i L3(*S,S*), oraz 3,5-dichlorosalicylowego - ligand L4(*R,R*) i L4(*S,S*), które zsyntezowano i zidentyfikowano w ramach niniejszej pracy.

Ustalono, że indukcja asymetryczności w produkcie reakcji Dielsa-Aldera jest możliwa poprzez połączenie chiralnej cieczy jonowej z kwasem Lewisa i ligandem salenowym, przy czym najwyższe nadmiary enancjomeryczne gwarantują ligandy L3. Wykazano,

że zastosowanie chiralnych cieczy jonowych z anionem [NTf₂] prowadzi do wyższych nadmiarów enancjomerycznych niż użycie cieczy z tym samym kationem i anionem [NPF₂]. Ponadto ustalono, że stopień indukcji asymetryczności w reakcji Dielsa-Aldera w układzie katalitycznym złożonym z chiralnej cieczy jonowej, kwasu Lewisa i liganda salenowego zależy od atomu metalu kwasu Lewisa, a w mniejszym stopniu od przeciwjonu kwasu Lewisa. Wysoki nadmiar enancjomeryczny zapewniały układy tworzone przy udziale związków cynku, cyny(II), indy i iterbu. Wykonane badania nad odzyskiwaniem wytypowanych układów katalitycznych z mieszaniny poreakcyjnej i ponownym wykorzystaniem w reakcji wykazały możliwość kilkukrotnego użycia z zachowaniem wysokiego nadmiaru enancjomerycznego.

22.10.2021 *Marcin Gano*

Abstract of the Ph.D. thesis by mgr inż. Marcin Gano, entitled:
“Chiral Ionic Liquids Based on Terpenes – Synthesis and Application”

Supervisor: dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

The Ph.D. thesis concerns synthesis and characterization of chiral quaternary pyrrolidinium salts based on N-(2-hydroxyethyl)pyrrolidinium fragment in cation structure containing a fragment derived from terpene alcohol, i.e. (–)-menthol, (–)-borneol, and (+)-fenchol, along with their use in Diels-Alder reaction. The aim of the research was to expand the knowledge of asymmetric induction in the Diels-Alder reaction and develop catalytic systems based on chiral Ionic Liquids (CILs) and metal catalysts for the enantioselective performance of this reaction.

This dissertation consists of three general chapters: theoretical section, results and discussion, as well as the experimental section. In the theoretical section, information about the synthesis of chiral ionic liquids based on natural terpene alcohols and their application in organic synthesis was provided. The analysis of literature data about Diels-Alder reaction in the ionic liquids as media, with a special emphasis placed on useful chiral ionic liquids, combination of ILs with Lewis acids and chiral ligands was also performed. Additionally, the examples of asymmetric Diels-Alder reactions, catalyzed by salen complexes in the presence of organic solvents, were presented.

As a part of my research, the conditions of synthesis of a new fragment of twenty-one chiral ionic liquids with N-(2-hydroxyethyl)-N-terpenoxymethylpyrrolidinium cation and terpene fragment based on natural terpene alcohols (–)-menthol, (–)-borneol, and (+)-fenchol were developed. Ten of the resulting chiral salts are assigned to the chiral ionic liquid group – six salts, consisting of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [NTf₂] and bis(perfluoroethylsulfonyl)imide [NPF₂] anions were liquid at room temperature, while the melting point of the next four salts was below 100°C.

Identification of prepared salts was performed based on ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, high-resolution mass spectrometry, and elemental analysis. The optical purity of synthesized compounds was determined by using the NMR method with the chiral shift-inducing reagent. For all synthesized chiral salts, the following physicochemical properties were determined: phase transition temperature, specific rotation, thermal stability – and solubility in organic solvents, and water. Moreover, for liquid salts, the viscosity and density in the function of temperature, refractive index, surface tension, and contact angles on different nature surfaces were measured.

It was found that the salts with (+)-fenchol fragment in the cation have the highest thermal stability, while the stability of salts with (–)-menthol fragment is the lowest. Furthermore, thermal stability of salts with the same cation increases in the following series

of anions: $[\text{Cl}] < [\text{OTf}] \sim [\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] < [\text{PF}_6] \sim [\text{BF}_4] < [\text{NTf}_2] < [\text{NPf}_2]$. It is shown that chiral ionic liquids with $[\text{NTf}_2]$ and $[\text{NPf}_2]$ anions can be used at temperatures of up to 100°C without loss of optical activity. Among the chiral ionic liquids at ambient temperature, salts with menthol fragment have the lowest viscosity, followed by fenchol – and the highest with borneol fragment.

In the next step the synthesized, chiral ionic liquids with $[\text{NTf}_2]$ and $[\text{NPf}_2]$ anions were used to prepare catalytic systems consisting of chiral ionic liquids/ Lewis acid and chiral ionic liquids/ Lewis acid/ salen ligand. Chiral ionic liquids and prepared catalytic systems were applied in Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and α,β -unsaturated aldehydes, ketones, and esters. The effect of the structure of cation and anion in chiral ionic liquids, metal type, counterion in Lewis acid, and structure of salen ligands on the dienophile conversion, diastereoselectivity, and asymmetry induction in the reaction product were investigated. In addition, the effects of reaction temperature, Lewis acid concentration in the ionic liquid and relative to the dienophile, as well as the molar ratio of acid to the ligand on the process were determined.

Triflates of various metals (Zn, Mg, Cu, Sn, Bi, In, Sc, Y, Nd, Yb) were used as Lewis acids, and additionally different zinc catalysts - zinc bromide, chloride, acetate, and bistriflimide were used. Salen ligands used, were derivatives of 1*R*,2*R*- and 1*S*,2*S*-diaminocyclohexane along with four aldehydes: 3,5-dibromosalicylic – ligand L1(*R,R*) and L1(*S,S*), 3-methoxy-5-nitrosalicylic – ligand L2(*R,R*) and L2(*S,S*), 3,5-di-*tert*-butylsalicylic – ligand L3(*R,R*) and L3(*S,S*), and 3,5-dichlorosalicylic – ligand L4(*R,R*) and L4(*S,S*). They were synthesized and identified in this work.

It has become apparent that the induction of asymmetry in the Diels-Alder reaction product is possible by combining a chiral ionic liquid with a Lewis acid and a salen ligand, with the highest enantiomeric excesses being guaranteed by the L3 ligands. It has been shown that the use of chiral ionic liquids with the anion $[\text{NTf}_2]$ leads to higher enantiomeric excesses than the use of liquids with the same cation and anion $[\text{NPf}_2]$. Furthermore, it has been proven that the degree of asymmetry induction in the Diels-Alder reaction in a system catalytic system consisting of a chiral ionic liquid, Lewis acid, and a salen ligand depends on the metal atom of the Lewis acid and, to a lesser extent, on the counterion of the Lewis acid. High enantiomeric excess was provided by catalytic systems formed with zinc, tin(II), indium and ytterbium Lewis acids. The performed research on the recovery of the selected catalytic systems from the reaction mixture and reuse in the reaction showed the possibility of multiple use while preserving high enantiomeric excess.



Poznań, dnia 30.01.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marcina Gano

pt. *Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie*

Promotor: dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT

Recenzja została sporządzona na podstawie decyzji Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie o powołaniu recenzentów pracy doktorskiej mgr. inż. Marcina Tomasza Gano na posiedzeniu w dniu 29 listopada 2021 roku oraz pisma Dziekana Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej, prof. dr. hab. inż. Rafała Rakoczego, znak WTilCh/A/201/2021, z dnia 30 listopada 2021 r.

WSTĘP

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pt. *Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie* została wykonana pod promotorską opieką dr hab. inż. Ewy Janus, prof. ZUT w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych Wydziału Technologii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Rozprawa doktorska ukierunkowana jest na opracowanie metod syntezy chiralnych cieczy jonowych w oparciu o alkohole terpenowe i wykorzystanie otrzymanych cieczy jonowych w reakcji Dielsa-Aldera. Doktorant wybrał za przedmiot rozważań możliwość użycia cieczy jonowych w połączeniu z katalizatorami metalicznymi i chiralnymi ligandami salenowymi do indukcji asymetryczności w reakcji Dielsa-Aldera.

Jednym z głównych kierunków światowych badań jest poszukiwanie związków chemicznych o specjalnych właściwościach. Takimi związkami są ciecze jonowe. Ich zastosowanie otwiera nowe możliwości przed współczesną technologią i inżynierią chemiczną. Ciecze jonowe doskonale wpisują się w założenia zielonej chemii. W odróżnieniu od dotychczasowych praktyk, zielona chemia wymaga projektowania, rozwijania i wprowadzania nowych związków i procesów, umożliwiających redukcję lub eliminację używania i wytwarzania substancji niebezpiecznych. Szczególnie interesujące wydaje się być

stosowanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników w syntezie organicznej i katalizie. W efekcie możliwe jest osiągnięcie korzyści w postaci zwiększenia wydajności, szybkości reakcji, selektywności, a także możliwości odzyskiwania i ponownego użycia zarówno cieczy jonowej, jak i katalizatora. Asymetryczna synteza jest jednym z ważniejszych obszarów chemii organicznej i w tym względzie chiralne ciecze jonowe stanowią ciekawą alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalników. Ciecze jonowe charakteryzuje wysoki stopień uporządkowania, a specyficzne oddziaływania, w tym wiązania wodorowe i oddziaływania van der Waalsa z substratami, znacząco mogą wpływać na stan przejściowy reakcji. W przypadku zastosowania chiralnych cieczy jonowych można zatem oczekiwać przekazania chiralności na substraty.

Zakres pracy doktorskiej mgr. inż. Marcina Gano doskonale wpisuje się w powyższy obszar badań i jest integralnie związany z tematyką badań, uprawianą z powodzeniem przez dr hab. inż. Ewę Janus, prof. ZUT. Zgodnie z literaturą przedmiotu recenzowana praca doktorska zawiera nie tylko elementy nowości naukowej, ale i oryginalności. Efektem zaangażowania badawczego Doktoranta jest współautorstwo pięciu artykułów, w tym czterech w czasopismach z listy JCR (*Polish Journal of Chemical Technology*, *RSC Advances* i *Journal of Molecular Liquids*). Doktorant jest współtwórcą w 7 patentach i 1 zgłoszeniu patentowym, jak również brał również udział w dwóch projektach badawczych, w tym projekcie OPUS Narodowego Centrum Nauki.

OPINIA MERYTORYCZNA

Układ rozprawy doktorskiej jest tradycyjny, obejmuje 154 strony (plus 15 stron zawierających *Spis treści*, *Wykaz skrótów*, *Wykaz dorobku naukowego* oraz *Streszczenie* w języku polskim i angielskim), które zostały podzielone na *Część literaturową*, *Omówienie wyników badań* i *Część eksperymentalną* (w sumie 9 rozdziałów). Jest to praca z zachowaniem właściwej proporcji części opisującej badania własne w stosunku do całości. Bibliografia zawiera 183 pozycje światowej literatury, w zdecydowanej większości anglojęzycznych. Źródła literaturowe stanowią merytorycznie uzasadnioną dokumentację działań naukowo-badawczych podjętych przez Doktoranta. Należy podkreślić, że spis literatury został bardzo starannie przygotowany. W części teoretycznej pracy Autor w sposób wyczerpujący przedstawił informacje na temat syntezy cieczy jonowych, w tym chiralnych cieczy jonowych, otrzymywanych w oparciu o związki terpenowe, wraz z przykładami ich zastosowania w syntezie organicznej. Duży fragment przeglądu literaturowego traktuje

o zastosowaniu cieczy jonowych w reakcji Dielsa-Aldera, ze szczególnym uwzględnieniem wykorzystania chiralnych cieczy jonowych, połączeń cieczy jonowych z kwasami Lewisa i chiralnymi ligandami. Istotnym fragmentem tej części rozprawy są także doniesienia dotyczące asymetrycznej reakcji Dielsa-Aldera w obecności chiralnych organokatalizatorów, katalizatorów metalicznych oraz chiralnych ligandów salenowych.

W części badań własnych mgr inż. Marcin Gano opracował warunki syntezy 21 nowych chiralnych soli pirolidyniowych z fragmentem terpenowym pochodzącym od naturalnych alkoholi: (-)-mentolu, (-)-borneolu i (+)-fencholu. Dziesięć spośród otrzymanych chiralnych soli zaliczono do chiralnych cieczy jonowych. W moim przekonaniu obszerny zakres badań został zrealizowany zgodnie z założonymi planami badawczymi. Przeprowadzono identyfikację otrzymanych soli za pomocą metody protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego, wysokorozdzielczej spektrometrii mas oraz analizy elementarnej. Ustalono czystość optyczną zsyntezowanych związków wykorzystując metodę NMR z chiralnym odczynnikiem indukującym przesunięcie chemiczne. Dla wszystkich chiralnych soli określono właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatura przemian fazowych, skręcalność właściwa, stabilność termiczna, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie. Ponadto, dla ciekłych związków oznaczono lepkość i gęstość w funkcji temperatury oraz współczynnik załamania światła, napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania dla wybranych materiałów.

W kolejnym etapie uzyskane chiralne ciecze jonowe z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{NPf}_2]^-$, wykorzystano do utworzenia układów katalitycznych - chiralna ciecz jonowa / kwas Lewisa i chiralna ciecz jonowa / kwas Lewisa / chiralny ligand salenowy. Chiralne ciecze jonowe i otrzymane układy katalityczne zastosowano w reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu z dienofilami z grupy α,β -nienasyconych aldehydów, ketonów i estrów. Zbadano wpływ struktury kationu i anionu chiralnej cieczy jonowej, rodzaju metalu i przeciwjonu kwasu Lewisa oraz struktury liganda salenowego na konwersję dienofila, diastereoselektywność oraz indukcję asymetryczności w produkcie reakcji. Ponadto określono wpływ temperatury reakcji, stężenia kwasu Lewisa w cieczy jonowej na przebieg procesu.

Mgr inż. Marcin Gano podjął się dobrze zaplanowanych zadań wieloetapowych, zaawansowanych metodycznie i z opisu wynika, że były one prowadzone z dużą starannością. Część doświadczalna zawiera szczegółowy opis stosowanej metodyki i technik analitycznych.

Podsumowując, można wyróżnić następujące najważniejsze osiągnięcia recenzowanej rozprawy:

1. Opracowanie warunków syntezy chiralnych soli pirolidyniowych, zawierających w kationie fragment pochodzący od alkoholi terpenowych: (-)-mentolu, (-)-borneolu i (+)-fencholu.
2. Doktorant wykazał, że najwyższą trwałością termiczną charakteryzują się sole z fragmentem (+)-fencholu w kationie, zaś najmniejszą - sole z fragmentem (-) mentolu, a chiralne ciecze jonowe z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{NPf}_2]^-$ mogą być stosowane w temperaturach do 100°C bez utraty aktywności optycznej.
3. Wykazanie, że zastosowanie chiralnych cieczy jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ prowadzi do wyższych nadmiarów enancjomerycznych niż użycie cieczy z tym samym kationem i anionem $[\text{NPf}_2]^-$.
4. Ustalenie, że indukcja asymetryczności w produkcie reakcji Dielsa-Aldera jest możliwa poprzez połączenie chiralnej cieczy jonowej z kwasem Lewisa i ligandem salenowym.
5. Ustalenie, że stopień indukcji asymetryczności w reakcji Dielsa-Aldera w układzie katalitycznym złożonym z chiralnej cieczy jonowej, kwasu Lewisa i liganda salenowego zależy od atomu metalu kwasu Lewisa, a w mniejszym stopniu od przeciwjonu kwasu Lewisa.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na pewne niejasności w pracy. Poniżej wykaz moich pytań, wobec których oczekuję ustosunkowania się przez Doktoranta w trakcie obrony:

1. Czy po syntezie ciecze jonowe były oczyszczane? Jakiej czystości oczekuje się od tego typu związków? W jaki sposób można te parametry uzyskać?
2. Czy na podstawie przeprowadzonych badań można zaprojektować inne chiralne ciecze jonowe odpowiednie do proponowanych układów?

Rozprawa doktorska została przygotowana bardzo starannie, niemniej w tekście Doktorant nie ustrzegł się drobnych usterek redakcyjnych:

- cel i zakres pracy – wymaga doprecyzowania, istotne informacje są umieszczone w różnych miejscach rozprawy, ale byłoby czytelniej, gdyby zostało to umieszczone

w rozdziale *Cel i zakres pracy*. Doktorant zaproponował rozdział *Wstęp i cel pracy* (str. 9) i opisał „jakie podjęto badania w rozprawie”, ale moim zdaniem cel pracy doktorskiej powinien być jeszcze wyraźniej zdefiniowany.

- używanie przez Doktoranta formy osobowej w całej rozprawie: przykładowo – *postanowiłem, oznaczyłem, wykazałem, otrzymałem* str. 9, 51, 51, 82, 113, 115 itd. Powinna być użyta forma bezosobowa;
- oryginalny sposób cytowania pozycji literaturowych – uważam, że należało wybrać jedną formę – nawiasy kwadratowe lub indeks górny,
- przy podziale tekstu na rozdziały i podrozdziały kilku stopni stosuje się numerację wielorzędową, czyli rozdziały: 1, 2, 3, itd., podrozdziały pierwszego stopnia: 1.1, 1.2, 1.3, itd., jednak podrozdział nie może być jeden – w rozprawie jest II.1.2.1 (str. 3);
- w Wykazie skrótów (str. 5) warto było dodać symbol ładunku przy anionach czy kationach, przykładowo $[\text{OH}]^-$; analogiczna uwaga do opisów w rozdziałach z wynikami badań (np. str. 58);
- w Wykazie odczynników, str. 116 – lepiej używać nomenklatury w zgodzie ze składnią języka polskiego, czyli powinno być przykładowo chlorek wapnia, a nie wapnia chlorek;

Wymienione nieprawidłowości nie zmieniają mojego bardzo pozytywnego odbioru recenzowanej rozprawy pod względem przygotowania edytorskiego. Część literaturowa rozprawy jest dopracowana, m.in. od strony odpowiedniego przedstawienia struktur chemicznych, materiał badawczy był również obszerny i tutaj widoczne jest bardzo duże zaangażowanie ze strony Autora.

Recenzowana praca doktorska wymagała od mgr. inż. Marcina Gano nie tylko bardzo gruntownej wiedzy z zakresu chemii organicznej, technologii chemicznej czy inżynierii chemicznej, ale i zrealizowania szeregu rutynowych analiz. Pragnę podkreślić, że moim zdaniem Doktorant uzyskał w zadowalającym stopniu kompetencje i umiejętności, umożliwiające prawidłowy dobór metod badawczych i narzędzi do analizy danych, przedstawienia wyników, ich krytycznej analizy, a także interpretacji na tle literatury przedmiotu.

WNIOSEK KOŃCOWY

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Gano pt. *Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie*, spełnia warunki określone w art. 13.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65 poz. 595 z późn. zmianami) i wnioskuję o przyjęcie rozprawy i o dopuszczenie mgr. inż. Marcina Gano do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP

Gliwice, 03.01.2022 r.

OCENA

rozprawy doktorskiej mgra inż. Marcina Gano

pt. „Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie”

Przedłożona do oceny praca doktorska została wykonana przez mgra inż. Marcina Gano na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Praca powstała w grupie o uznanych osiągnięciach z dziedziny syntezy cieczy jonowych oraz ich zastosowania w syntezie organicznej. Promotorem pracy jest profesor dr hab. inż. Ewa Janus, prof. ZUT.

Głównym celem dysertacji było zaprojektowanie wyspecjalizowanych chiralnych cieczy jonowych dedykowanych dla asymetrycznej syntezy Dielsa-Aldera. Ciecze jonowe zostały zsyntezowane na bazie chiralnych surowców: N-(2-hydroksyetylo)pirolidyny i trzech naturalnych alkoholi monoterpenowych (–)-mentolu, (–)-borneolu, (+)-fencholu.

Zaproponowana w dysertacji tematyka badań jest nowoczesna, zaliczana do tzw. „hot topics”. Poszukiwanie nowych, zrównoważonych metod otrzymywania związków chiralnych jest jednym z priorytetowych wyzwań dla przemysłu lekkiej syntezy organicznej, w tym szczególnie produkcji związków wysokomarżowych oraz leków dla przemysłu farmaceutycznego. Oczekuje się, że rynek produkcji chiralnych chemikaliów osiągnie wartość ponad 50 000 milionów dolarów do końca 2023 roku, a skumulowany roczny wskaźnik wzrostu CAGR utrzyma się na poziomie 14% do roku 2023.

Wartością dodaną stosowania chiralnych cieczy jonowych w syntezie organicznej może być nie tylko zdolność wywoływania asymetrii w reakcjach chemicznych lecz również zdolność tworzenia dwufazowych układów reakcyjnych. Dzięki temu zjawisku ułatwione jest



wydzielanie nie tylko produktu, ale i oddzielanie „fazy katalitycznej” czyli fazy, w której znajduje się unieruchomiony/rozpuszczony katalizator w cieczy jonowej. Jednocześnie fazę katalityczną można stosować w wielu kolejnych cyklach reakcji bez spadku aktywności lub w układach przepływowych. Tak więc poszukiwania nowych chiralnych cieczy jonowych na bazie surowców naturalnych to obiecująca i dynamicznie rozwijająca się tematyka. Przedłożona do oceny praca doktorska jest zatem niezmiernie ważna nie tylko ze względów poznawczych, ale i praktycznych. Dodatkowo porusza zagadnienia zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii w aspekcie zarówno prób zastąpienia klasycznych rozpuszczalników cieczami jonowymi, ale również możliwości zastosowania ich jako katalizatorów. Oceniana rozprawa doktorska to przykład interesującego, dobrze zaplanowanego projektu badawczego, a jej rezultaty wnoszą istotną wartość do stanu wiedzy na temat możliwości zastosowań cieczy jonowych oraz są bazą dla przyszłych zastosowań.

Rozprawa została podzielona na 3 zasadnicze części: część literaturowa obejmująca 51 stron, część omówienia wyników badań zawierająca 112 stron i 37 stronicowa część doświadczalna. Tematyka pracy jest bardzo szeroko opisywana w literaturze. Tak więc wybór cytowanych pozycji to trudne wyzwanie. Autor podaje najważniejsze cytowania, obejmujące głównie ostatnie dwudziestolecie. Ilość odnośników literaturowych jest odpowiednia, obejmuje 183 pozycje. Można stwierdzić, że wszystkie niezbędne dane literaturowe potrzebne do analizy wyników pracy zostały umieszczone w części literaturowej, tak więc stanowią jej integralną część. Jednak odnośnik literaturowy nr 3, dotyczący ogólnych informacji o cieczach jonowych jest już trochę nieaktualny (P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co). Zabrakło cytowania aktualnych prac przeglądowych, takich jak np.: T. Welton, *Ionic liquids: a brief history*, *Biophysical Reviews*, 2018, 10, 691; Z. Lei, B. Chen, Y. Koo, D. R. MacFarlane, *Introduction: Ionic Liquids*, *Chem. Rev.*, 2017, 117, 10, 6633–6635; S. K. Singh, A. W. Savoy, *Ionic liquids synthesis and applications: An overview*, *J. Mol. Liq.*, 2020, 297, 112038; czy też nowej książki: M. B. Shiflett, *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Springer, Switzerland, 2020.

Część literaturowa dysertacji obejmuje ogólną charakterystykę cieczy jonowych, ich budowę, syntezę i zastosowanie. Autor skupia się na opisie syntezy chiralnych cieczy

jonowych na bazie terpenów, terpenoidów oraz (–)-mentolu, (–)-borneolu i (+)-fencholu. Następna duża część analizy stanu literatury związana jest z zastosowaniem cieczy jonowych w reakcji Dielsa-Aldera prowadzonej wobec kwasów Lewisa oraz jej asymetrycznej wersji w obecności chiralnych organokatalizatorów. Ostatnia część wprowadzenia literaturowego obejmuje opis reakcji Dielsa-Aldera z zastosowaniem chiralnych ligandów selenowych. Autor stara się usystematyzować stan wiedzy za pomocą odpowiednich schematów reakcji co ułatwiająca czytelnikowi śledzenie obszernego materiału. W konkluzji części literaturowej, autor stwierdza, że zastosowanie cieczy jonowych, w tym również chiralnych w reakcji DielsaAldera pozwala na otrzymanie wysokich wydajności i selektywności do izomerów *endo/egzo*. Zastosowanie chiralnych cieczy jonowych jako jedynego czynnika wprowadzającego asymetrię do reakcji jest niestety niewystarczające. Dotychczas opisane badania dotyczą przede wszystkim użycia niechiralnych cieczy jonowych w połączeniu z chiralnymi kompleksami opartymi na bis(oksazolinie) i (S)-Binolu. Brakuje natomiast doniesień o wykorzystaniu ligandów selenowych w indukcji asymetryczności w środowisku cieczy jonowych.

W części badań własnych Doktorant podjął się bardzo trudnego wyzwania i konsekwentnie go realizował. Tą część pracy czytałam z dużym zainteresowaniem. Część omówienia wyników doktorant rozpoczyna od opisu badań syntezy chiralnych cieczy jonowych pirolidyniowych zawierających fragment alkoholi monoterpenowych (–)-mentolu, (–)-borneolu lub (+)-fenchol. Alkohole te można zaliczyć do dogodnych surowców ze względu na dostępność, niską cenę oraz zwartość czterech centrów asymetrii w swojej strukturze. Doktorant nie wytłumaczył natomiast dlaczego spośród szerokiej palety amin wybrał N-(2hydroksyetylo)pirolidynę jako prekursor kationu.

Trzyetapowa synteza cieczy jonowych polegała najpierw na reakcji O-alkilowania alkoholu monoterpenowego prowadzącej do odpowiedniego eteru chlorometylowoterpenyloвого. Drugi etap to reakcja czwartorzędowania prowadząca do otrzymywania chlorków N-(2-hydroksyetylo)-N-terpenoksymetylopirolidyniowych. Trzeci etap zakładał prostą wymianę anionu chlorkowego na $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{OTf}]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{NPf}_2]^-$ oraz $[\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3]^-$. W pracy zakrakało również argumentacji wyboru wyżej wymienionych anionów.

Czy Doktorat chciał otrzymać ciecze hydrofobowe i hydrofilowe, czy może kierował się innymi przesłankami? Dodatkowo w tym miejscu warto zaznaczyć, że stosowanie cieczy jonowych na bazie anionów $[\text{BF}_4]^-$ i $[\text{PF}_6]^-$ może się wiązać z wydzielaniem HF podczas ich wykorzystywania i dlatego obecnie unika się ich stosowania.

Warto podkreślić, że wiele syntez wymagało biegłości w pracy laboratoryjnej, a w szczególności pracy w warunkach bezwodnych, np. etery chlorometylowoterpenylowe ulegały w obecności wody rozkładowi do wyjściowego alkoholu monoterpenu, formaldehydu i chlorowodoru. Reakcja czwartorzędowania charakteryzowała się wysoką wydajnością (90%) w przypadku syntezy chlorków N-(2-hydroksyetylo)-N-terpenoksymetylopirolidyniowych pochodnych mentolu i borneolu. Natomiast w przypadku pochodnej fencholu, wydajność była niższa i wynosiła 68% co było spowodowane zawadą steryczną w obrębie reagującego centrum eteru chlorometylowofenchylowego, utrudniającą czwartorzędowanie atomu azotu w N-(2-hydroksyetylo)pirolidynie. Wymiana jonowa była prowadzona z użyciem soli sodowych lub potasowych prekursorów anionów, stosowanych w większości przypadków w nadmiarze.

Zapis struktur i skrótów cieczy jonowych umieszczony w pracy nie jest spójny. Aromatyczność na schematach ze strukturami cieczy jonowych jest różnorodnie oznaczana, często nawet na tym samym schemacie/rysunku (np. rys. 1, 4, 37, 81). Dodatkowo zapis skrótów anionów powinien być umieszczony w nawiasie kwadratowym z ładunkiem umieszczonym za nawiasem, np. $[\text{BF}_4]^-$, z wyjątkiem anionów prostych, np. Cl^- (rys. 23, 73 i inne oraz w tekście).

W ramach badań Doktorant otrzymał aż 21 nowych chiralnych soli pirolidyniowych, których budowę opisał bardzo szczegółowo za pomocą ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas HRMS. Warto podkreślić, że otrzymane wyniki analiz ^1H NMR zostały w sposób bardzo dokładny opisane i bardzo przejrzystie zobrazowane, co świadczy o dobrym opanowaniu tej techniki przez Doktoranta. Doktorant przeanalizował również szczegółowo wpływ budowy anionu na przesunięcia chemiczne poszczególnych grup protonów w widmach ^1H NMR soli N-(2-hydroksyetylo)-N-terpenoksymetylopirolidyniowych.

Aby potwierdzić czystość optyczną uzyskanych soli oraz brak możliwości racemizacji podczas syntezy cieczy jonowych i zachowania konfiguracji na węglu asymetrycznym

wyjściowych chiralnych alkoholi terpenowych została przeprowadzona analiza $^1\text{H NMR}$ z dodatkiem soli tetrabutylamoniowej (Δ -TRISPHAT). Doktorat wykazał, że wszystkie związki są enancjomerycznie czyste.

Warto również zaznaczyć, że Doktorant przeprowadził analizę za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-AES oraz oznaczył zawartość wody w otrzymanych solach wykorzystując metodę kulometrycznego miareczkowania KarlaFishera. Analiza ICP miała na celu określenie zawartości śladowych ilości metali, takich jak Li, Na i K, które mogłyby pozostać po procesie wymiany anionu. Zarówno analiza ilości wody jak i reszkowych metali jest bardzo ważna, gdyż wpływa ona na właściwości otrzymanych materiałów. W literaturze można odnaleźć wiele prac, w których nie jest podawana tak dokładnie czystość cieczy jonowych, stąd też często pojawiające się sprzeczności w oznaczaniu parametrów fizykochemicznych.

Doktorant określił wszystkie istotne właściwości fizykochemiczne otrzymanych soli pirolidyniowych, takie jak: skręcalność właściwa, stabilność termiczna, rozpuszczalność oraz temperatury przemian fazowych, a dla chiralnych cieczy jonowych, które w temperaturze pokojowej występowały w stanie ciekłym oznaczył gęstość oraz lepkość w funkcji temperatury oraz współczynnik załamania światła, napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania różnych materiałów.

Podsumowując tą część, uważam, że Doktorant wykazał się wysokimi kwalifikacjami projektowania i prowadzenia eksperymentów w laboratorium chemii organicznej.

Następnie Doktorant przeszedł do najbardziej fascynującej fazy badań, czyli testowania otrzymanych chiralnych soli w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i różnymi dienofilami (keton etylo-wynylowy, akrylan metylu, aldehyd krotonowy, trans-2-pentenal, trans-2-heksen-1-al, 2-metylo-2-penten-1-al). Wybór tego typu modelu do badań jest jak najbardziej uzasadniony gdyż produkty tej reakcji mają szerokie zastosowanie, szczególnie jako leki. Zazwyczaj wymagane jest przeprowadzenie reakcji Dielsa-Aldera selektywnie w kierunku jednego diastereizomeru i enancjomeru.

W badaniach zostało wykorzystanych 6 chiralnych soli, które występowały w postaci ciekłej temperaturze pokojowej, zawierających aniony $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{NPF}_2]^-$. Oznaczenia nadmiaru

enancjomerycznego przeprowadzono metodą chromatografii gazowej z rozdziałem związków na kolumnie chiralnej. Doktorant prowadził badania w trzech wariantach. W pierwszym podejściu sprawdził czy ciecz jonowa jako jedyne źródło powodujące asymetrię w układzie może wywołać indukcję asymetryczną. Drugie podejście zakładało zastosowanie dodatkowo kwasu Lewisa, a w trzecim ujęciu wykorzystane były w syntezie zarówno chiralna ciecz jonowa z kwasem Lewisa jak i chiralny ligand salenowy.

W pierwszym wariantcie stosowanego układu reakcyjnego najwyższą reaktywność wykazywał keton etylowo-winyłowego, natomiast mniej reaktywne dienofile α,β -nienasycone aldehydy ulegały konwersji po 6 godzinach tylko od 1 do 19%. Zastosowanie ciekłych chiralnych soli na bazie (–)-mentolu, (–)-borneolu i (+)-fencholu w ilościach równomolowych do dienofila, jako rozpuszczalników, nie pozwoliły jednak na uzyskanie nadmiaru enancjomerycznego w żadnej z badanych reakcji. Nawet obniżenie temperatury reakcji do – 30°C nie prowadziło do uzyskania nadmiaru enancjomerycznego. Niższa temperatura skutkowała zwiększeniem diastereoselektywności i obniżeniem konwersji.

W drugim podejściu Doktorant wprowadza dodatkowo do układ reakcyjnego kwas Lewisa w postaci triflanów metali (Mg, Sc, Y, Nd, Yb, Cu, Zn, In, Sn, Bi), które wykazują się wyższą stabilnością hydrolityczną od odpowiadających im chlorków. Na przykładzie związków cynku zbadał wpływ anionu (ZnCl_2 , ZnBr_2 , $\text{Zn}[\text{CH}_3\text{COO}]_2$, $\text{Zn}[\text{OTf}]_2$ oraz $\text{Zn}[\text{NTf}_2]_2$). Sekwencja dodawania składników układu reakcyjnego była następująca: najpierw dokładnie mieszano ciecz jonową z kwasem Lewisa (stężenie 0,04 mmola/ml), następnie dodawano dienofil, a na końcu cykloheksanon. Po zakończeniu reakcji dodawano heksan i ekstrahowano produkt. Warto podkreślić, że część katalizatorów była dobrze rozpuszczalna w cieczach jonowych, często już w temperaturze pokojowej, a część tylko częściowo.

Zbadano wpływ temperatury oraz ilości katalizatora na przebieg reakcji. Doktorant uszeregował aktywność stosowanych katalizatorów, wśród których $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ wykazywał się szczególnie wysoką aktywnością powodując 79% konwersję aldehydu krotonowego już po 1 minucie (najwyższa wartość TOF). Diastereoselektywność (stosunek *endo/egzo*) w zależności od zastosowanego katalizatora kształtowała się na poziomie 3,5-7,6. Konwersje poszczególnych dienofili były zróżnicowane i kształtowały się na poziomie od 22 do 98%.

Dla uzyskania wyższych diastereoselektywności *endo/egzo* korzystniej było prowadzić reakcję w niższej temperaturze, przy spadku szybkości reakcji, a tym samym konwersji dienofila i wartości TOF.

W trzecim, najbardziej wymagającym wariancie Doktorant zastosował następujący układ katalityczny: chiralna ciecz jonowa/ kwas Lewisa/chiralny ligand salenowy. Taki finalny układ był zaprojektowany w celu indukcji asymetryczności w reakcji Dielsa-Aldera. Warty podkreślenia jest fakt braku doniesień literaturowych dotyczących zastosowania ligandów selenowych w połączeniu z cieczami jonowymi. Jako ligandy Doktorant zastosował: pochodne 1R,2R- i 1S,2S-diaminocykloheksanu oraz czterech aldehydów: 3,5- dibromosalicylowego - ligand L1(R,R) i L1(S,S), 3-metoksy-5-nitrosalicylowego – ligand L2(R,R) i L2(S,S), 3,5-ditert-butylosalicylowego – ligand L3(R,R) i L3(S,S), oraz 3,5- dichlorosalicylowego – ligand L4(R,R) i L4(S,S). Tym razem jako reakcję modelową Doktorant wybrał tylko reakcję pomiędzy aldehydem krotonowym a cyklopentadienem. Sekwencja wprowadzania reagentów była podobna jak powyżej, ligand selenowy był dodawany razem z kwasem Lewisa. Tak więc faza cieczy jonowej to faza katalityczna, złożona z katalizatora Lewisa i ligandu. Ze względu na fakt, że zastosowane ligandy nie rozpuszczały się w cieczy jonowej wprowadzano je w postaci roztworu w dichlorometanie, a następnie odparowywano rozpuszczalnik z cieczy jonowej. W zależności od rodzaju kwasu Lewisa, uzyskiwany układ katalityczny był klarownym roztworem lub zawiesiną. Niestety niskie stężenie kompleksu w chiralnej cieczy jonowej nie pozwoliło na określenie struktury tworzonego się *in situ* kompleksu salenowego za pomocą analizy ^1H NMR. Sygnały pochodzące od chiralnej cieczy jonowej nakładały się na sygnały od kompleksu, a w przypadku ^{13}C NMR nie dało się wyodrębnić sygnałów pochodzących od kompleksów od szumów linii bazowej. Mam pytanie do tej części badań, czy Doktorant próbował, na potrzeby analityczne utworzyć kompleks w stosunku równomolowym? Ponieważ Doktorant postuluje, że w chiralnej cieczy jonowej następuje utworzenie metalicznego chiralnego kompleksu salenowego, o czym świadczy indukcja asymetryczności w reakcji taka analiza byłaby przydatna.

Przy zastosowaniu ligandu salenowego L3(R,R) oraz kwasu Lewisa $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, z którym uzyskiwane były najwyższe diastereoselektywności *endo/egzo* (2,3-2,8) Doktorant odnotował

nadmiary enancjomeryczne w obrębie diastereoizomeru *endo*, które wynosiły od 37 do 52% *ee*. Natomiast nie obserwowano nadmiarów enancjomerycznego w obrębie diastereoizomeru *egzo* produktu. Wyniki te były otrzymane w obecności cieczy jonowej na bazie anionu [NTf₂]⁻ gdyż charakteryzowała je najniższa lepkość spośród otrzymanych cieczy jonowych.

Zbadano wpływ budowy ligandu, a najwyższe enancjoselektywności 52% *ee endo1* i 44% *ee endo2* osiągnięto stosując ligandy L3, zawierające dwa podstawniki *tert*-butylowe w pierścieniu benzenowym. Zbadany został również wpływ stężenia kwasu Lewisa, stosunku molowego kwasu do liganda oraz temperatury na przebieg reakcji Dielsa-Aldera. Otrzymane wartości *ee endo1* nie przekraczały 60. Doktorant zaobserwował, że zbyt mała ilość chiralnej cieczy jonowej w układzie katalitycznym nie sprzyja wysokiej enancjoselektywności. Korzystnie jest prowadzić reakcję przy niskich stężeniach kwasu Lewisa, czyli przy zastosowaniu większej ilości chiralnej cieczy jonowej w celu wygenerowania aktywnego katalizatora. Pozostaje on wówczas całkowicie rozpuszczony w cieczy jonowej.

Podsumowaniem badań było zastosowanie ligandów L3(R,R) oraz L3(S,S) do reakcji cyklopentadienu z innymi α,β -nienasyconymi aldehydami. We wszystkich przypadkach otrzymane zostały nadmiary enancjomeryczne (*endo ee* 20-52%) natomiast w przypadku akrylanu metylu i ketonu etylowo-winyłowego nie uzyskano indukcji asymetryczności. Uwieńczeniem prac są próby zawrotu układu katalitycznego (w języku polskim powinno się stosować termin zawrót a nie recykl). W każdej z badanych reakcji układ katalityczny mógł być użyty kilkakrotnie (6 cykli reakcyjnych) nadal zapewniając uzyskanie nadmiaru enancjomerycznego, obserwowano jedynie niewielki jego spadek.

Podsumowując, do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej można zaliczyć:

- opracowanie efektywnej i wysokowydajnej metody syntezy 21 nowych chiralnych soli organicznych, pochodnych N-(2- hydroksyetylo)pirolidyny i trzech naturalnych alkoholi monoterpenowych: (–)-mentolu, (–)-borneolu, (+)-fencholu,
- otrzymanie enancjomerycznie czystych soli na bazie związków terpenowych o dobrze zdefiniowanej budowie i właściwościach,
- opracowanie metody syntezy adduktów Dielsa-Aldera z wysoką diastereoselektywnością w obecności chiralnych cieczy jonowych,

- opracowanie efektywnej i wysokowydajnej metody syntezy adduktów Dielsa-Aldera z wysoką diastereoselektywnością w obecności chiralnych cieczy jonowych oraz kwasów Lewisa,
- opracowanie efektywnej i wysokowydajnej metody syntezy adduktów Dielsa-Aldera z wysoką diastereoselektywnością oraz enancjoselektywnością w obecności kompleksu kwasu Lewisa i liganda selenowego w chiralnych cieczy jonowych.
- zaprojektowanie fazy katalitycznej ligand selenowy/kwas Lewisa/ciecz jonowa dla przyszłych zastosowań w syntezie organicznej.

Proszę Doktoranta o zarysowanie w czasie obrony pracy doktorskiej innych potencjalnych zastosowań dla otrzymanych w ramach doktoratu soli/cieczy jonowych.

Pracę czyta się z przyjemnością, Doktorant w sposób niezwykle uporządkowany przedstawia kolejne części rozprawy nawiązując do literatury i naświetlając wszystkie niezbędne problemy tak aby cel pracy i wyniki jego badań były zrozumiałe. Po każdym rozdziale pieczołowicie podsumowuje kolejne wyniki. W końcu warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy. Przedstawiona do recenzji rozprawa jest przykładem dobrze zaplanowanej i rzetelnie wykonanej nowatorskiej pracy. Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością spektroskopowych metod analitycznych oraz w sposób poprawny formułował wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego.

Mgr inż. Marcin Gano jest współautorem 4 publikacji z listy JCR (IF=0,550-6,165) oraz jednego spoza listy w czasopiśmie *Chemik*. W dwóch pracach Doktorant jest pierwszym autorem. Pozostałe publikacje naukowe obejmuje 11 pozycji w materiałach pokonferencyjnych. Na wyróżnienie zasługuje fakt, że jest współautorem aż 7 patentów i jednego zgłoszenia patentowego, co świadczy o dużym potencjale aplikacyjnym prowadzonych badań. Doktorant prezentował swoje wyniki w postaci 4 wystąpień ustnych oraz 17 posterów na konferencjach o zasięgu krajowym oraz międzynarodowym. Zajął I miejsce na IX Międzynarodowym Seminarium Kół Naukowych w Olsztynie w 2020 r. za najlepsze wystąpienie. Doktorant w trakcie swojej pracy uczestniczył w realizacji grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (OPUS) w latach 2013-2016 dotyczącego

ściśle tematyki pracy doktorskiej. Rozwijał swoje zainteresowania uczestnicząc również w badaniach niezwiązanych z pracą doktorską, w projekcie finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (fundusze norweskie) dotyczącym fotokatalitycznej i fotoelektrochemicznej redukcji CO₂.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgr inż. Marcina Gano, pt. *„Chiralne ciecze jonowe na bazie związków terpenowych – ich synteza i zastosowanie”* stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r., poz. 882). Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie o dopuszczenie mgr inż. Marcina Gano do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

Uchwała nr 59

Senatu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
z dnia 28 marca 2022 r.

w sprawie nadania mgr. inż. Marcinowi Tomaszowi Gano
stopnia doktora

Na podstawie art. 179 ust. 1 i 3 pkt 2b ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1669, z późn. zm.) w związku z art. 14 ust. 2 pkt 5 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jedn. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, z późn. zm.) uchwala się, co następuje:

§ 1.

Senat Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie nadaje mgr. inż. Marcinowi Tomaszowi Gano stopień doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

§ 2.

Uchwała wchodzi w życie z dniem podjęcia.

Przewodniczący Senatu
Rektor

dr hab. inż. Jacek Wróbel, prof. ZUT