Politechnika Śląska
UCZELNIA BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI

Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

prof. dr hab. inż.
Anna Chrobok

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

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii
ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice
+48 32 237 10 32
anna.chrobok@polsl.pl

NIP 631 020 07 36
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056

HR EXCELLENCE IN RESEARCH

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 rekcji 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 intersującego, 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 organokataliztorów. 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 Dielsa-Aldera pozwala na otrzymanie wysokich wydajności i selektywności do izomerów *endo/egzo*. Zastosowanie chiralnych cieczy jonowych jako jedynego czynnika wprowadzającego asymetrię do rekcji 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. Doktorat nie wytłumaczył natomiast dlaczego spośród szerokiej palety amin wybrał N-(2-hydroksyetylo)pirolidynę jako prekursor kationu.

Trzyetapowa synteza cieczy jonowych polegała najpierw na reakcji O-alkilowania alkoholu monoterpenowego prowadzącej do odpowiedniego eteru chlorometylowoterpenylowego. Drugi etap to reakcja czwartorzędowania prowadząca do otrzymywania chlorków N-(2-hydroksyetylo)-N-terpenoksymetylopirolidyniowych. Trzeci etap zakładał prostą wymianę anionu chlorkowego na $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[OTf]^-$, $[NTf_2]^-$, $[NPf_2]^-$ oraz $[C_4H_9SO_3]^-$. 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 $[BF_4]^-$ i $[PF_6]^-$ może się wiązać z wydzielaniem HF podczas ich wykorzystywania i dlatego obecnie unika się ich stosowania.

Watro 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 monoterpenowego, 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. $[BF_4]^-$, 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 ^{1}H NMR, ^{13}C NMR oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas HRMS. Warto podkreślić, że otrzymane wyniki analiz ^{1}H NMR zostały w sposób bardzo dokładny opisane i bardzo przejrzyście 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 ^{1}H NMR soli N-(2-hydroksyetylo)-N-terpenoksymetylopirolidyniowych.

Aby potwierdzić czystość optyczną uzyskanych soli oraz brak możliwości racemizacji podczas syntezy cieczy jonowych i zachowania konfiguracja na węglu asymetrycznym wyjściowych chiralnych alkoholi terpenowych została przeprowadzona analiza ^{1}HNMR z dodatkiem soli tetrabutyloamoniowej (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 Karla-Fishera. 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 resztkowych 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 cześć, 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-winylowy, akrylan metylu, aldehyd krotonowy, trans-2-pentenal, tras-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 $[NTf_2]^-$ i $[NPf_2]^-$. 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 wariancie stosowanego układu reakcyjnego najwyższą reaktywność wykazywał keton etylowo-winylowego, 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 ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $Zn[CH_3COO]_2$, $Zn[OTf]_2$ oraz $Zn[NTf_2]_2$). 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 $Bi(OTf)_3$ 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. Wartym podkreślania 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-di-tert-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 $Zn(OTf)_2$, 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 ciecz jonowej na bazie anionu $[NTf_2]^-$gdyż charakteryzowała je najniższa lepkość spośród otrzymanych cieczy jonowych.

Zbadano wpływ budowy ligandu, a najwyższe enancjoselektywności 52% *ee endo*1 i 44% *ee endo*2 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 endo*1 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 enencjomeryczne (*endo ee* 20-52%) natomiast w przypadku akrylanu metylu i ketonu etylowo-winylowego 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 kilkukrotnie (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 CO_2.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgra 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 mgra inż. Marcina Gano do dalszych etapów przewodu doktorskiego.