



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