

Prof. dr hab. Janusz Zakrzewski

Łódź, dnia 24. 10. 2019.

Katedra Chemii Organicznej

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marcina Kublickiego pt. „Badanie reakcji fotokatalitycznego perfluoroalkilowania nienasyconych związków boroorganicznych”

Recenzowana rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem prof. PW, dr. hab. inż. Tomasza Klisia. Składa się na nią cykl trzech publikacji oraz opracowanie zatytułowane „Rozprawa doktorska”, w skład którego wchodzi streszczenia w języku polskim i angielskim, „Przewodnik po publikacjach” zawierający wprowadzenie literaturowe do tematyki przeprowadzonych badań i omówienie uzyskanych wyników, kopie trzech publikacji stanowiących podstawę rozprawy oraz oświadczenia współautorów prac.

We współczesnej syntezie organicznej coraz większą rolę odgrywają reakcje rodnikowe, a szczególnie reakcje fotokatalityczne, indukowane światłem widzialnym. Interesującym przykładem takich reakcji jest metodologia ATRA (**A**tom **T**ransfer **R**adical **A**ddition), wykorzystująca właściwości redoks stanów wzbudzonych kompleksów Ru(II) lub Ir(III) z ligandami bipyrydynowymi do generacji rodników z różnorodnych substratów organicznych. Zadaniem, przed jakim stanął Doktorant, było przystosowanie tej metodologii do wprowadzania fragmentów perfluoroalkilowych do grup alkenyloowych lub alkinyloowych związków boroorganicznych. Nie jest to zagadnienie trywialne, ze względu na reaktywność wiązania B-C w procesach redoks. Wpisuje się ono logicznie w tematykę badań związków boroorganicznych prowadzonych w grupie Promotora pracy.

Podstawą rozprawy jest cykl trzech prac oryginalnych opublikowanych w latach 2017-2019 w uznanym czasopiśmie o cyrkulacji międzynarodowej, *Tetrahedron Letters* (IF₂₀₁₈ = 2,259;

70 punktów ministerialnych). Publikacje te (oznaczone w rozprawie jako **P1-P3**) są pracami wieloautorskimi. Zamieszczone oświadczenia współautorów pozwalają jednak stwierdzić, że udział Doktoranta w tych pracach był decydujący. Promotor pracy stwierdza, że jego udział polegał na merytorycznej koordynacji prowadzonych badań, dyskusji uzyskanych wyników, oraz w przygotowaniu ostatecznej wersji manuskryptów. Inni współautorzy przeprowadzili jedynie niektóre z opisanych syntez, oraz badania rentgenostrukturalne. O decydującym wkładzie Doktoranta do w/w publikacji świadczy również fakt, że jest on ich pierwszym autorem, a w jednej z nich, również autorem do korespondencji. Wykorzystanie tych prac jako podstawy jego rozprawy doktorskiej jest zatem w pełni uzasadnione.

W publikacji **P1** (M. Kublicki, M. Dąbrowski, K. Durka, T. Kliś, J. Serwatowski, *Tetrahedron Lett.*, 2017, 58, 2162-2165) opisano reakcję ATRA szeregu jodków perfluoroalkilowych do MIDA- boronianów zawierających grupy etynylowe, winylowe i allilowe. Fotokatalizatorem był kompleks [Ru(bipy)₃]Cl₃, a reakcja wymagała naświetlania światłem widzialnym (niebieska dioda LED, $\lambda_{\max} = 452$ nm). W niektórych przypadkach do mieszanin reakcyjnych dodawano również reduktora - askorbinianu sodu). Wydajności reakcji były dobre a reakcje były regio- i (w przypadku addycji do grupy etynylowej) stereoselektywne z preferencyjnym tworzeniem izomerów o konfiguracji Z. Wydaje mi się interesującym wyjaśnienie tego zjawiska, ale ani w tekście publikacji, ani w „Przewodniku po publikacjach” nie znalazłem wzmianki na ten temat. Mam nadzieję, że Doktorant ustosunkuje się do tego problemu w czasie publicznej obrony pracy.

W pracy **P2** (M. Kublicki, K. Durka, T. Kliś, *Tetrahedron Lett.*, 2018, 59, 2700-2703) opisano perfluoroalkilowanie kationowych nienasyconych organotrifluoroboranów, zachodzącą w warunkach podobnych do opisanych w pracy **P1**. Wcześniej opisane reakcje pochodnych winylowych zachodziły z alkilowaniem węgla α i eliminacją boru w postaci BF₃, co obniżało możliwości zastosowań ich produktów w syntezie organicznej, np. w reakcji Suzuki. W wariacie tej reakcji, opisanym w pracy **P2**, perfluoroalkilowanie przebiega w pozycji β , a grupa BF₃K pozostaje w produkcie. Ciekawy wynik zaobserwowano dla reakcji perfluoroalkilowania trifluoroboranu allilowego prowadzonej w acetonie (lub etylometryloketonie i cyklopentanonie). W jej wyniku powstawały produkty alliloborowania połączonego z perfluoroalkilowaniem nienasyconego alkoholu. Produkty, takiej sekwencji

reakcji, γ -jodoalkohole powstawały z dobrymi do wysokich wydajnościami w warunkach „one pot”. W jednym przypadku zaobserwowano dodatkowo eliminację HI z utworzeniem z wysoką wydajnością (86 %) alkoholu homoallilowego. W moim przekonaniu, ciekawym problemem w tej pracy jest stereochemia reakcji z metylowinyloketonem. W jej wyniku powstają dwa centra stereogenne, a więc pojawia się problem diastereoselektywności. Czy powstaje jeden czy dwa diastereoizomery? Jaka jest jego (ich) konfiguracja?

W pracy **P3** (M. Kublicki, B. Ogonowski, D. Wieczorkowski, K. Durka, T. Kliś, *Tetrahedron Lett.*, 2019, 60, 1918 -1923) Doktorant postanowił sprawdzić możliwość wykorzystania jednego ze związków boru otrzymanych wcześniej w macierzystym zespole, diestru 8-hydroksychinoliniowego kwasu 1,4-fenyleno-bis-(1-metylo-1*H*-pirazol-5-ilo)borinowego jako zamiennika $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$. Analiza danych spektroskopowych oraz elektrochemicznych tego związku wykazała że jego właściwości redoks w stanie podstawowym i wzbudzonym są odpowiednie dla fotokatalitycznego procesu perfluoroalklowania badanych nienasyconych związków boroorganicznych. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły efektywne działanie fotokatalityczne w/w związku boroorganicznego w addycji ATRA perfluorojodoalkanów do serii związków boro organicznych zawierających grupy alkenylowe. Co więcej, wydajności reakcji były często wyższe niż wydajności uzyskane przy katalizie $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$.

Reasumując rezultaty opisane w publikacjach **P1-P3** można stwierdzić, że są one oryginalne pod względem naukowym i rozszerzają w istotny sposób możliwości syntetyczne metodologii ATRA pozwalając na jej wykorzystanie w chemii połączeń boroorganicznych jak i wprowadzając nowy efektywny, niezawierający metalu ciężkiego katalizator. Zmodyfikowane w wyniku addycji związki mogą być wykorzystane jako substraty do dalszych syntez. Wprowadzenie łańcucha perfluoroalkilowego może mieć znaczenie np. w syntezie połączeń aktywnych biologicznie.

Przejdę teraz do omówienia „Przewodnika po publikacjach”, który stanowi integralną część rozprawy. Niewątpliwie ułatwia on zrozumienie założeń teoretycznych pracy oraz przedstawia jej rezultaty w nieco szerszym kontekście niż publikacje. Autor starał się w pierwszej jego części w możliwie najprostszy sposób wprowadzić czytelnika w chemię połączeń organicznych boru i jej znaczenie w syntezie, metodologię reakcji perfluoroalklowania, oraz fotokatalizę redoks.

Mam tutaj uwagę krytyczną dotyczącą podrozdziału „Reakcje fotokatalityczne” Uważam, że Autor powinien uwzględnić w niej również specyficzne właściwości fotofizyczne katalizatorów zawierających metale ciężkie, takich jak stosowany $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{3+}$ (charakterystyczne przejścia MLCT prowadzące do stanów singletowych, bardzo szybkie przejścia międzysystemowe do reaktywnych stanów $^3\text{MLCT}$ itp.). I jeszcze, z obowiązku recenzenta, zwrócę uwagę, że podpis pod rysunkiem 9 (str.16-17) jest nieprecyzyjny. Dwa z przedstawionych związków posiadają grupy alkilowe, których fragmenty (a nie całe grupy) są perfluoroalkilowane. Poza tym zaznaczenie gwiazdką centrów stereogennych w strukturze fluwalinatu, bez pokazania ich konfiguracji absolutnej jest zupełnie zbyteczne.

W drugiej części „Przewodnika” Doktorant przedstawia w nieco szerszym świetle uzyskane wyniki i dyskutuje alternatywne możliwości przebiegu badanych reakcji. I tak np. na stronie 47 stwierdza, że dla badanych reakcji nie można wykluczyć mechanizmu przebiegającego poprzez fotolizę (homolizę) wiązania C-I w perfluorowanym jodku alkilowym (Rys. 29a-b i 41a-b). W moim odczuciu, taki proces jest niemożliwy ze względu na to, że związki te nie wykazują absorpcji przy długości fali światła stosowanego w eksperymencie (452 nm).

Jeśli chodzi o ogólny dorobek naukowy Doktoranta to jest on współautorem jeszcze dwóch prac opublikowanych w *Tetrahedron Letters*, omawiających nieco inne aspekty chemii związków boroorganicznych oraz kilku wystąpień konferencyjnych (również na konferencjach międzynarodowych).

Przechodząc do całościowej oceny przedstawionej mi do recenzji rozprawy doktorskiej stwierdzam, że mgr inż. Marcin Kublicki uzyskał znaczący oryginalny dorobek naukowy z zakresu chemii nienasyconych związków boroorganicznych, dotyczący fotokatalizowanych reakcji rodnikowego perfluorowania tych związków metodą ATRA. Autor wykazał, że metoda ta umożliwia prostą i efektywną modyfikację nienasyconych podstawników związanych z borem, otwierając drogę do nowych bloków budulcowych dla dalszych syntez. Nie mam wątpliwości, że zakres tej metody nie ogranicza się do reakcji perfluoroalkilowania, co, mam nadzieję, wykażą dalsze badania.

Jestem w pełni przekonany, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Marcina Kublickiego „Badanie reakcji fotokatalitycznego perfluoroalkilowania nienasyconych związków boroorganicznych” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule

w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003r. (tekst ujednolicony 09.2014). Zwracam się z wnioskiem do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



/Prof. dr hab. Janusz Zakrzewski/