



Politechnika Łódźka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Marcina Kublickiego p.t.  
„Badanie reakcji fotokatalitycznego perfluoroalkilowania nienasyconych związków  
boroorganicznych”**

Fotokataliza stanowi bardzo ciekawe narzędzie syntetyczne, które jest coraz chętniej wykorzystywane przez chemików organików do tworzenia nowych wiązań węgiel-węgiel oraz węgiel-heteroatom. Dzięki tej niezwykle użytecznej technice inicjowania transformacji chemicznych możliwy jest dostęp do nowych profili reakcyjnych prowadzących do nieklasycznych produktów o dużej użyteczności syntetycznej. Rozwój tej interesującej tematyki badawczej jest m. in. silnie związany z wykorzystaniem odpowiednio zaprojektowanych katalizatorów fotoredoks. W roku 2012 w czasopiśmie *Journal of the American Chemical Society* ukazała się praca Stephensona i współpracowników prezentująca możliwość zrealizowania fotokatalitycznego perfluoroalkilowania alkenów. Doceniając walory tej transformacji, Pan mgr inż. Marcin Kublicki postanowił przeprowadzić badania dotyczące możliwości wykorzystania organicznych związków boru w takich transformacjach. Podjęcie przez Doktoranta aktywności naukowej w tym dynamicznie rozwijającym się, ale jednocześnie trudnym i wymagającym obszarze katalizy uważam za w pełni uzasadnione i ważne z punktu widzenia poznawczego. Tym bardziej, że otrzymane produkty posiadają duży potencjał aplikacyjny. Przeprowadzone prace doprowadziły do powstania dysertacji doktorskiej zatytułowanej „Badanie reakcji fotokatalitycznego perfluoroalkilowania nienasyconych związków boroorganicznych”, a wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jej promotorem jest Pan dr hab. Tomasz Kliś, prof. PW, którego zainteresowania naukowe koncentrują się między innymi wokół chemii i fizykochemii organicznych związków boru oraz fotokatalizy.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Kublickiego została przygotowana w postaci opatrzonego komentarzem monotematycznego cyklu trzech oryginalnych artykułów naukowych. Wszystkie te prace zostały ogłoszone drukiem w czasopiśmie *Tetrahedron Letters* (IF = 2.259) i powstały w latach 2017-2019. Ostatnia z publikacji cyklu została wyróżniona przez wydawcę ilustracją na okładce. Warto podkreślić, że we wszystkich tych artykułach Doktorant jest pierwszym autorem, a w jednym przypadku autorem korespondencyjnym. Świadczy to o wiodącym wkładzie mgr. inż. Kublickiego w ich powstanie. Fakt ten potwierdzają dołączone do dysertacji oświadczenia współautorów. Szczególnie cenne w tym względzie są oświadczenia Promotora rozprawy w których Pan dr hab. inż. Tomasz Kliś, prof. PW stwierdza m.in.: „*Udział Doktoranta jest decydujący, polegał*





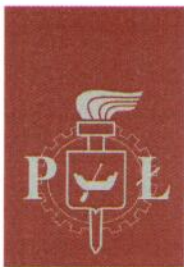
on na zaproponowaniu tematyki". Zdanie to jednoznacznie wskazuje, że Doktorant pomimo młodego wieku jest obiecującym naukowcem o dużym potencjale potrafiącym formułować i rozwijać interesujące koncepcje badawcze. Dorobek naukowy mgr. inż. Kublickiego uzupełniają jeszcze dwa inne komunikaty w *Tetrahedron Letters* oraz kilka wystąpień ustnych na konferencjach krajowych i zagranicznych. W dostarczonych materiałach nie znalazłem informacji na temat finansowania przeprowadzonych badań oraz realizowanych przez Doktoranta grantów.

Najważniejszym elementem przygotowanej rozprawy jest jej fragment zatytułowany Przewodnik po publikacjach. Uzupełniają go streszczenie (w języku polskim i angielskim), bibliografia, wydruki wszystkich publikacji wchodzących w skład dysertacji, oświadczenia współautorów jak również spis dorobku naukowego oraz nagród i osiągnięć Doktoranta.

Liczący 45 stron Przewodnik po publikacjach otwiera 24 stronicowe wprowadzenie, które dotyka trzech podstawowych zagadnień: 1) znaczenia i zastosowań związków boroorganicznych w syntezie; 2) znaczenia i zastosowań reakcji perfluoroalkilowania; 3) przemian fotokatalitycznych ze szczególnym uwzględnieniem fotokatalitycznego perfluoroalkilowania. Taki dobór materiału wydaje się w pełni uzasadniony merytorycznie i pozwala na szybkie wprowadzenie czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej. W tej części dysertacji pojawia się kilka określeń lub zdań, które zostały zredagowane w sposób niepoprawny lub za mało precyzyjny. Z obowiązku Recenzenta wymieniam te najważniejsze:

- Nie mogę zgodzić się ze sposobem zapisu struktury estrów kwasów boronowych przedstawionym na Rysunku 4. W związkach tych powinny zostać zaznaczone ładunki formalne występujące na atomach azotu i boru.
- Pojawiające się na stronie 15 stwierdzenie „zmianie ulegnie mechanizm z cyklicznego na niecykliczny” ma nieco zbyt żargonowy charakter. Poprawniej byłoby mówić o reakcji przebiegającej w oparciu o cykliczny bądź niecykliczny stan przejściowy.
- Przedstawiona na Rysunku 19 struktura elektronowa kationorodnika wywodzącego się ze styrenu jest w mojej ocenie niepoprawna.

Drugim najważniejszym elementem Przewodnika po publikacjach jest fragment zatytułowany Badania własne. Zawiera on trzy podrozdziały odnoszące się do poszczególnych publikacji będących podstawą recenzowanej dysertacji. Co ważne omawiając uzyskane wyniki mgr inż. Kublicki nie ogranicza się jedynie do suchego zaraportowania opisanych już przecież w publikacjach wyników, ale wykracza poza ten materiał dyskutując różne mechanizmy i cykle katalityczne. Uważam, że jest to bardzo cenne ponieważ pozwala na lepsze poznanie Doktoranta, Jego podejścia do prowadzenia badań naukowych i myślenia o zaprojektowanych reaktywnościach. To czego zabrakło mi



w tym fragmencie opracowania to jednoznacznego sformułowania celu pracy, który sprowadzałby przeprowadzone badania do wspólnego mianownika.

Zasadniczym celem rozprawy były badania nad przemianami fotokatalitycznymi umożliwiającymi funkcjonalizację wiązań podwójnych i potrójnych węgiel-węgiel dekorowanych resztą kwasu boronowego lub grupą trifluoroborylową przyłączoną bądź to bezpośrednio do wiązania wielokrotnego bądź obecną w łańcuchu alkilowym terminalnego alkenu lub alkinu.

Prace eksperymentalne Doktorant rozpoczął od badań nad reakcją fotokatalitycznego perfluoroalkilującego halogenowania wiązań potrójnych i podwójnych w wybranych estrach kwasu etynyloboronowego i winyloboronowego. Opracowana metodologia została z powodzeniem rozszerzona na estry kwasu alliloboronowego po modyfikacji warunków. Mgr inż. Kublicki szczegółowo omówił poszczególne cykle katalityczne, w sposób kompetentny dyskutując rolę poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej w opracowanej transformacji fotokatalitycznej. Nie ustrzegł się jednak od pewnych „skrótów myślowych” w zapisie przedstawionych na Schematach 29a i 29b cykli. Utlenianie odpowiednich rodników prowadzi bowiem w pierwszym etapie do utworzenia odpowiedniego karbokationu, który daje halogenek dopiero po reakcji z anionem jodkowym (powstałym po redukcji odpowiedniego rodnika jodkowego). Ta sama uwaga może zostać zastosowana w odniesieniu do cykli katalitycznych zaprezentowanych na Schematach 41a i 41b (strona 48, 49). Doktorant przeprowadził również przemianę z użyciem bromomalonianu dietylu niespodziewanie uzyskując produkt nefotokatalitycznego bromowania wiązania podwójnego w miejsce adduktu wyjściowego halogenku. Mgr Kublicki zaproponował mechanizm tłumaczący obserwowany wynik. Postuluje w nim, że transformacja ta przebiega przez związek pośredni o charakterze kationu bromoniowego z następczym otwarciem trójczłonowego pierścienia tego kationu poprzez atak anionu bromkowego.

Dysponując doświadczeniem zdobytym przy badaniach nad fotokatalityczną funkcjonalizacją estrów kwasu winyloboronowego Doktorant postanowił zmienić wyjściowe związki boroorganiczne na winylo-, homoallilo- i allilotrifluoroborany. Fotokatalityczna addycja jodków perfluoroalkilowych do wiązań podwójnych tych substratów przebiegała efektywnie w obecności związków rutenu jako fotokatalizatorów. Za bardzo atrakcyjną część tego fragmentu badań uznaję opracowanie warunków pozwalających na przeprowadzenie tandemowej reakcji alliloborowania ketonów połączonej z następczym perfluoroalkilującym jodowaniem wiązania podwójnego w utworzonych alkoholach homoallilowych. Powstałe produkty docelowe stanowią bowiem użyteczne z punktu widzenia syntezy organicznej bloki budulcowe do dalszych zastosowań. Moja wątpliwość dotyczy jednego z mechanizmów reakcji rodnikowych



Politechnika Łódzka

Instytut Chemii Organicznej

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

przetawionych na Rysunku 36. Struktura zarówno drugorzędowego rodnika jak i produktu transformacji z udziałem winylotrifluoroboranu potasu są w mojej ocenie niepoprawne.

Ostatni fragment prac dotyczył określenia użyteczności interesującej pochodnej kwasu borinowego jako fotokatalizatora. Związek ten skutecznie promował perfluoroalkilujące jodowanie wiązań podwójnych obecnych w łańcuchach bocznych wybranych arylotrifluoroboranów oraz estrów kwasów arylo- lub winyloboronowych, a utworzone produkty mogły zostać wykorzystane w następczej reakcji sprzęgania Suzuki. W kontekście omówionych w tej publikacji wyników zastanawia mnie czy były prowadzone lub rozważane bardziej systematyczne badania nad modyfikacją kwasów borinowych pozwalające na lepszą korelację zależności pomiędzy ich strukturą, a właściwościami fotofizycznymi. Prosiłbym Doktoranta o komentarz w tej sprawie w ramach publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, wyrażam przekonanie, że przyjęty cel rozprawy został osiągnięty. Opisane w dysertacji prace syntetyczne i analityczne są na wysokim, światowym poziomie i zawierają elementy nowości naukowej. Doktorant biegle porusza się w zagadnieniach związanych z chemią organiczną i fotochemią adresując różnorodne, niejednokrotnie skomplikowane aspekty mechanistyczne badanych przemian. Dysponuje przy tym dobrym warszatem syntetycznym niezbędnym przy realizacji wymagających reakcji fotochemicznych. Drobne błędy gramatyczne i edytorskie pojawiające się w tekście nie wpływają na moją wysoką ocenę rozprawy, a zawarte w recenzji uwagi mają charakter formalny lub polemiczny.

**W mojej opinii dysertacja doktorska mgr. inż. Marcina Kublickiego spełnia wymagania ustawowe (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz.U. z 2003r. Nr 65, poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, Dz. U. 2016, poz. 1586). Dlatego też wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht

