

Prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska

Poznań, 29.05.2014

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. Bartosza Marciniaka

pt. *Przegrupowanie Claisena fluorowych eterów allilowo-winylowych i jego zastosowanie
w syntezie organicznej*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr. Bartosza Marciniaka powstała w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, pod promotorstwem prof. dr. hab. Henryka Koroniaka i dr Magdaleny Rapp. Wykonana praca doktorska jest integralnie związana z uprawianą tematyką naukową prof. dr. hab. Henryka Koroniaka.

Doktorant postawił sobie ambitny cel, polegający na otrzymaniu alkoholi allilowych pochodnych pentofuranoz i heksofuranoz oraz fluorowanych eterów allilowo-winylowych, zbadaniu ich reaktywności w przegrupowaniu Claisena oraz wykorzystaniu produktów przegrupowania Claisena w reakcjach syntezy chemicznej. Jednocześnie zaplanował opracowanie metodologii halofluorowania olefin.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską stwierdzam, że postawiony cel został osiągnięty.

Mgr Bartosz Marciniak zawarł treść swoich badań w rozprawie doktorskiej liczącej 202 stron. Rozprawa składa się z części literaturowej, dyskusji i omówienia wyników, podsumowania i wniosków oraz części eksperymentalnej.

W części teoretycznej omówione zostały związki fluoroorganiczne, przegrupowania sigmatropowe oraz halofluorowanie. Podczas omawiania przegrupowań sigmatropowych skoncentrowano się na przegrupowaniu Claisena od podejścia mechanistycznego do jego stereoselektywności. Proces halofluorowania dostarcza wiedzy odnośnie źródła halogenów wraz z omówieniem źródła fluoru. Taki wybór zagadnień jest ściśle związany z tematem rozprawy doktorskiej.

Część ta zajmuje 23% recenzowanej monografii. Poruszane zagadnienia zapoznają czytelnika z tematyką rozprawy doktorskiej.

Cytowana literatura została zestawiona w oddzielnym rozdziale zatytułowanym bibliografia. Łącznie cytowanych jest 117 pozycji, w tym 40% z XXI wieku.

Podczas czytania podrozdziału *źródła fluoru* natrafiłem na ciecze jonowe, które są moim warsztatem badawczym. Prosiłbym Doktoranta o wyjaśnienie: *Czy dostępne handlowo fluorki tetraalkiloamoniowe i tetraalkilofosfoniowe można uważać za źródła fluoru?*

Dyskusja i omówienie wyników obejmuje następujące podrozdziały: fluorowane etery allilowo-winyłowe, przegrupowanie Claisena fluorowanych eterów allilowo-winyłowych, halofluorowanie olefin z wykorzystaniem adduktu dietyloaminy z 1,1,3,3,3-pentafluoropropenem oraz zastosowanie produktów przegrupowania Claisena.

Mgr Bartosz Marciniak syntezował, wyizolował z mieszaniny poreakcyjnej i prawidłowo zidentyfikował następujące etery: 1,3,3,3-tetrafluoropropenyłowe, 2,3,3,3-tetrafluoropropenyłowe i 1,2,3,3,3-pentafluoropropenyłowe. Doktorant otrzymane produkty zaliczył do trzech grup: ulegających samorzutnej reakcji przegrupowania Claisena, ulegające przegrupowaniu po podgrzaniu i nieulegające przegrupowaniu. Związki otrzymane w wyniku przegrupowania Claisena wykorzystał w reakcjach syntezy chemicznej.

Proszę o wyjaśnienie podczas obrony roli wody w prowadzonych reakcjach. *Jak należy interpretować bezwodne warunki reakcji?*

Część eksperymentalna jest dobrze opracowana. Jest to najobszerniejsza część pracy, zajmująca 31% recenzowanej monografii i to za sprawą dokładnego opisanie widm NMR. Doktorant udowodnił, że potrafi planować eksperymenty, budować stanowiska badawcze na dobrym poziomie i wnikliwie oceniać uzyskane wyniki, wyprowadzając poprawne wnioski. Jestem pod wrażeniem wykonanej pracy eksperymentalnej. Wiem, jak trudno pracuje się ze związkami chemicznymi, będącymi olejami czy woskami. Wyizolowywanie ich z mieszaniny poreakcyjnej wyklucza najlepsze znane operacje, jak destylację i krystalizację. Jestem zwolennikiem planowania syntez związków chemicznych będących substancjami stałymi, łatwo krystalizującymi. To przesłanie przekazuję Doktorantowi do wykorzystania w dalszej pracy.

Do części eksperymentalnej mam pytanie: *Jak kontrolowano neutralizację nieprzereagowanej zasady w mieszaninie poreakcyjnej?*

Za najważniejsze elementy naukowe recenzowanej pracy uważam:

- wyjaśnienie roli atomów fluoru w eterach allilowo-winyłowych na przebieg reakcji przegrupowania Claisena,
- opisanie reakcji zachodzących między alkoholem allilowym a 1,1,3,3,3-pentafluoropropenem,
- otrzymanie i zidentyfikowanie kilku nieznanych dotąd w literaturze fluorowanych eterów allilowo-winyłowych,
- opracowanie nowej metodologii halofluorowania olefin z wykorzystaniem adduktu 1,1,3,3,3-pentafluoropropenem i dietyloaminy.

Generalnie użyte w monografii nazewnictwo związków organicznych jest zgodne z obowiązującymi kryteriami. Uważam jednak, że siarczki powinny być nazywane sulfidami, a

kwas nadjodowy kwasem ortojodowym(VII). Jestem zwolennikiem podawania czasu w godzinach, a nie jako h.

W przypadku związków nieorganicznych jest wymagane podanie stopnia utlenienia, wyrażone cyfrą rzymską bezpośrednio po jej nazwie, czyli powinno być kwas siarkowy(VI), tlenek chromu(VI) czy siarczan(VI) sodu.

Praca doktorska mgr. Bartosza Marciniaka jest bardzo wartościową pracą naukową. Może służyć za inspirację nowych prac z chemii organicznej związków fluoru. Pokazuje metody syntezy, oczyszczania i identyfikacji nowych fluorowanych eterów allilowo-winyłowych. Uważam ją za pracę pionierską poświęconą przegrupowaniu Claisena związków fluorowanych i mam pełną świadomość, jak trudno było Doktorantowi prawidłowo wykonać zaplanowane eksperymenty.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska spełnia obowiązujące wymogi i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adam Mickiewicza o dopuszczenie Pana mgr. Bartosza Marciniaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

