

Rzeszów, 2 września 2020

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Anny Wirwis nt. "Reakcje funkcjonalizacji nienasyconych alkoholi i ketonów katalizowane związkami palladu"

Katalizowane palladem reakcje tworzenia wiązań węgiel-węgiel dostarczają motywy strukturalne występujące w licznych związkach naturalnych oraz pochodnych syntetycznych wykazujących aktywność biologicznie czynną. Z tego też powodu tego typu przemiany są stale rozwijane, choć od momentu odkrycia klasycznych wariantów krzyżowego sprzęgania C-C minęło już kilka dziesięcioleci. Jedną z ważnych reakcji sprzęgania C-C, która doczekała się licznych modyfikacji oraz szerokiej gamy efektywnych katalizatorów jest reakcja Hecka. Jeden z wariantów tej reakcji wykorzystuje jako substraty nienasycone alkohole lub ketony, co stwarza możliwość efektywnej syntezy sfunkcjonalizowanych aryloketonów, które znajdują liczne zastosowania praktyczne - są m.in. stosowane w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym. Możliwości efektywnej syntezy szerokiego spektrum tego typu pochodnych wzbogacane są poprzez łączenie reakcji sprzęgania z reakcjami uwodornienia lub izomeryzacji, zgodnie z procedurą „one-pot”, w wariantach reakcji tandemowych, czy kaskadowych. W nurt współcześnie prowadzonych badań w tym zakresie wpisują się też prace podjęte przez mgr Annę Wirwis w ramach recenzowanej pracy doktorskiej, wykonanej pod opieką prof. dr hab. Anny Trzeciak, dotyczące badania przebiegu funkcjonalizacji nienasyconych alkoholi i ketonów w reakcji z jodkami aryłowymi wobec różnych homogenicznych lub heterogenicznych układów katalitycznych zawierających pallad. Jak wspomniano powyżej reakcje tego typu stanowią ważne źródło aryloketonów, związków o szerokim spektrum zastosowań.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Anny Wirwis liczy 186 stron i ma tradycyjny format. Pracę opatrzone **Wykazem pojęć i skrótów**, zamieszczonym bezpośrednio po **Spisie treści**; szkoda tylko, że autorka nie zestawiła tego wykazu w kolejności alfabetycznej. Po rozdziale **Część Literaturowa**, umieszczono kolejno rozdziały **Cel pracy**, **Część doświadczalna**, **Wyniki badań** oraz **Wnioski**, a następnie streszczenie pracy w językach polskim i angielskim. Na końcu pracy znajduje się wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych Autorki oraz wykaz cytowanej literatury w liczbie 255 pozycji. Na cytowaną literaturę składają się w dużej części pozycje opublikowane w okresie ostatnich 10 lat, co dodatkowo podkreśla aktualność podjętej tematyki badawczej. Niestety, redagując swoją pracę Doktorantka nie ustrzegła się szeregu niedociągnięć redakcyjnych, z których część zestawilem w załączniku do niniejszej recenzji.

W **Części literaturowej** recenzowanej pracy, stanowiącej ok. 1/5 całej objętości, doktorantka dokonała kolejno: (i) ogólnej charakterystyki arylowanych ketonów, ze wskazaniem niektórych, szczególnie ważnych pochodnych oraz możliwości praktycznego wykorzystania tego typu motywów strukturalnych; (ii) przeglądu „klasycznych” metod syntezy organicznej użytecznych w syntezie arylowanych ketonów (wspomniane zostały tutaj alkilacja i acylacja Friedela-Craftsa, olefinacja Wittiga, kondensacje aldolowa i Claisena-Schmidta); (iii) przeglądu aktualnego stanu wiedzy z zakresu możliwości wykorzystania w selektywnej syntezie aryloketonów katalizowanych palladem reakcji Hecka, w tym reakcji aryłacji alkoholi allilowych w połączeniu z izomeryzacją oraz winyloketonów w połączeniu z uwodornieniem/redukcją. Omawiając ostatnie grupy przemian Autorka przedstawiła także prawdopodobne mechanizmy tworzenia odpowiednich aryloketonów. Do zawartości tej części pracy mam jedynie uwagi natury edytorskiej, o których wspominam poniżej w załączniku.

W krótkim rozdziale zamieszczonym po **Części literaturowej** Doktorantka zwięźle sprecyzowała cel badań własnych, ukierunkowany na zaprojektowanie wydajnych i selektywnych strategii syntezy mono i diarylowych ketonów, wychodząc z jodków arylowych i alkoholi allilowych lub winyloketonu, z wykorzystaniem katalizatorów palladowych.

W **Części doświadczalnej**, na 29 stronach, w podrozdziałach zamieszczono:

- (i) skrócony wykaz stosowanych w badaniach odczynników, a także aparatury i metod badawczych i analiz wykorzystanych przy realizacji pracy doktorskiej. W tym miejscu nasuwa się pytanie dlaczego nie podano informacji na temat klasy czystości wykorzystanych odczynników, ograniczając się jedynie przy tym do informacji, że w zdecydowanej większości odczynniki te wykorzystane zostały w badaniach bez dodatkowego oczyszczania. Ponadto, w pracy uwzględniono tylko ograniczony opis metodyki chromatograficznej analizy ilościowej produktów, który pozwala wprawdzie zrozumieć jak określano konwersję jodków arylowych, to niestety nie wnosi już informacji jak oceniano wydajność poszczególnych produktów wobec faktu, iż praktycznie w każdej z badanych reakcji obok produktu głównego pojawiały się dodatkowe produkty uboczne zawierające fragment aryłowy pochodzący z wyjściowego jodku. Na podstawie konwersji wyłącznie jodku aryłowego trudno jest wnioskować o wydajności wszystkich produktów z niego powstających.
- (ii) zwięźle opisy procedur według których przeprowadzono syntezy homogenicznych anionowych kompleksów palladu(II) o wzorze ogólnym $[CA]_2[PdCl_4]$, w których kation CA stanowił N,N'-podstawione pochodne imidazolu zawierające jedną lub dwie grupy (-)-mentylowe, a także procedury preparatyki heterogenicznych katalizatorów palladowych bazujących na zmodyfikowanych sferycznych materiałach krzemionkowych oraz procedury przeprowadzonych badań katalitycznych z udziałem zsyntezowanych katalizatorów w reakcjach jodków arylowych z nienasyconymi alkoholami lub nienasyconymi ketonami. W tym miejscu nasuwa się pytanie dlaczego w opisie syntez homogenicznych katalizatorów palladowych uwzględniono jedynie procedury syntezy i charakterystykę (wyniki analizy elementarnej, UV-Vis, 1H -NMR i

polarymetrii) dla trzech kompleksów, podczas gdy przy omówieniu wyników badań katalitycznych w części **Wyniki badań** w p. 1.2 pojawił się czwarty, podobny kompleks. Jakie było jego pochodzenie? Ponadto, dlaczego procedury opisujące preparatykę katalizatorów heterogenicznych nie przedstawiono we wspólnym podrozdziale, zatytułowanym np. „Preparatyka katalizatorów”, a wpleciono między opisy badań katalitycznych, które to także mogłyby stanowić jeden spójny podrozdział.

- (iii) charakterystykę produktów badanych reakcji katalitycznych, którą umieszczono w podrozdziale zatytułowanym „**Produkty reakcji katalitycznych – charakterystyka NMR**”; Wobec faktu, iż obok szczegółowego zestawienia sygnałów w widmach ^1H -NMR (i ^{13}C -NMR dla niektórych z produktów), w tym miejscu podano również informacje na temat widm EI-MS, moim zdaniem korzystniejsze byłoby w tytule podrozdziału zamiast skrótu „NMR” użyć słowa „spektralna”. W tym miejscu nasuwa się też pytanie, czy przed wykonaniem widm NMR przeprowadzono izolację i oczyszczanie poszczególnych produktów. Niestety w pracy brak jest jakiegokolwiek informacji na ten temat, a z dyskusji wyników wynika, że głównym produktem reakcji w większości przypadków towarzyszyły produkty uboczne, które z pewnością przechodziły do ekstraktu eterowego razem z produktem głównym. Ponadto, szczegółową charakterystykę spektralną poszczególnych produktów mogła utrudniać pozostałość nielotnego rozpuszczalnika - DMF.

Omówienie wyników własnych badań katalitycznych zajęło Doktorantce około 45% objętości pracy. W pierwszej kolejności omówiła wyniki uzyskane dla reakcji z udziałem jodków arylowych i alkoholi alilowych przeprowadzonych wobec jonowych kompleksów palladu(II) typu $[\text{CA}]_2[\text{PdCl}_4]$, które były zsyntezowane w reakcjach pomiędzy $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ i serią imidazoliowych soli jonowych, $[\text{CA}]\text{Cl}$. Aktywność i selektywność nowych katalizatorów palladowych Doktorantka zestawiała następnie (na przykładzie tej samej modelowej reakcji jodobenzenu z 1-buten-3-olem, przy zastosowaniu analogicznych, wstępnie zoptymalizowanych warunków reakcji) z aktywnością katalityczną i selektywnością popularnych soli palladu(II) ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i PdCl_2) oraz kompleksów Pd(II) ($\text{PdCl}_2(\text{cod})$) i Pd(0) (Pd_2dba_3), zastosowanych samodzielnie lub z dodatkiem soli imidazoliowej, stwierdzając przy tym wyraźnie gorsze właściwości katalityczne w wypadku zsyntezowanych kompleksów jonowych w stosunku tworzenia 4-fenilo-2-butanonu (produktu kaskadowej reakcji Hecka i izomeryzacji). Porównując wyniki eksperymentów dla drugiej grupy katalizatorów homogenicznych Doktorantka zauważyła brak istotnego wpływu cieczy jonowej na kierunek głównej drogi reakcji. Po dalszej optymalizacji warunków reakcji (stężenia katalizatora, temperatury, czasu reakcji oraz rozpuszczalnika), dla kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, stanowiącego najlepszy z badanych katalizatorów, udało się Doktorantce osiągnąć wysoką, ponad 80% wydajność 4-fenilo-2-butanonu, przy relatywnie niskiej ok. 10% wydajności izomerycznego ketonu. Ustalone warunki reakcji z powodzeniem zweryfikowała w syntezie kilku dalszych aryloketonów w reakcjach z udziałem trzech 4-podstawionych pochodnych jodobenzenu (4-jodotoluenu, 4-jodofenolu i 4-jodoanizolu) oraz dwóch dalszych pochodnych alkoholu alilowego

(1-okten-3-olu i 1-penten-3-olu), stwierdzając w niektórych przypadkach polepszenie właściwości katalitycznych $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ w obecności dodatku soli jonowej. Dla wszystkich przebadanych reakcji Doktorantka uzyskała dobre lub zadowalające wydajności odpowiedniego aryloketonu, a w wypadku reakcji z udziałem 4-jodofenolu całkowicie selektywny przebieg transformacji substratów w kierunku ketonu malinowego. Dalsza optymalizacja warunków reakcji 1-buten-3-olu z 4-jodofenolem, poprzez dobór katalizatora oraz zasady, pozwoliła Doktorantce opracować protokół syntezy umożliwiający otrzymanie ketonu malinowego w skali laboratoryjnej z praktycznie ilościową (98%) wydajnością, co uważam za duże osiągnięcie Pani mgr A. Wirwis.

Podobne badania katalityczne z udziałem zsyntezowanych jonowych kompleksów palladu(II) oraz kompleksu $\text{PdCl}_2(\text{cod})$, bez i z dodatkiem imidazoliowych soli jonowych, przeprowadzone przez Doktorantkę na modelowej reakcji pomiędzy winyloketonem i jodobenzenem ponownie wykazały wyższość tych ostatnich układów katalitycznych, które zapewniały selektywny i dość wydajny przebieg reakcji w kierunku 4-fenylo-2-buten-onu (uzyskano wydajności rzędu 70-80%). Niestety zastąpienie jodobenzenu 4-jodofenolem, przy pozostałych tych samych parametrach reakcji, ujawniło tym razem drastyczny spadek wydajności celowego produktu. Dalsze połączenie reakcji Hecka z reakcją uwodornienia, bez uprzedniej izolacji produktów, pozwoliło jednakże Doktorantce na wydajne wytworzenie 4-fenylo-2-butanonu z jodobenzenu i winyloketonu (wydajność pow. 80%), przy tylko kilkuprocentowej ilości produktów ubocznych. Opracowany protokół, przy użyciu jako układu katalitycznego $\text{PdCl}_2(\text{cod}) + [\text{CAIII}]\text{Cl}$, pozwolił też na dość wydajne otrzymanie ketonu malinowego w reakcji winyloketonu z 4-jodofenolem (wydajność 70%).

Dopełnieniem badań nad wykorzystaniem jonowych kompleksów palladu(II) w katalizie reakcji winyloketonu z jodkami aryłowymi była analiza techniką TEM próbki mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej po przeprowadzeniu w roztworze DMF i w atmosferze wodoru reakcji w/w związków z udziałem kompleksu $[\text{CAI}]_2[\text{PdCl}_4]$ i NaHCO_3 . Doktorantka stwierdziła powstawanie relatywnie dużych (rzędu kilkudziesięciu nanometrów) krystalitów palladu(0). Odkrycie to nie zostało jednakże, moim zdaniem, wystarczająco skomentowane w odniesieniu do relatywnie niskiej aktywności katalitycznej tego typu kompleksów w stosunku do innych przebadanych homogenicznych katalizatorów palladowych. Może warto byłoby to w jakiś sposób uzupełnić w trakcie obrony pracy doktorskiej. Przeprowadzony test rtęciowy potwierdził przecież aktywny udział nanocząstek palladu(0) w katalizie badanej reakcji.

W celu dalszej intensyfikacji przemian z udziałem winyloketonu jako substratu dla reakcji Hecka, w kolejnym etapie badań Doktorantka sięgnęła po technikę syntezy mikrofalowej, przeprowadzając serię eksperymentów katalitycznych na modelowej reakcji jodobenzenu i winyloketonu. Po optymalizacji różnych parametrów reakcji, i tym razem udało się jej opracować procedurę wydajnej syntezy 4-fenylo-3-buten-1-olu, która okazała się również być efektywną w wypadku reakcji winyloketonu z 4-jodotoluenem i 4-jodoanizolem. Wykorzystanie prostej soli

palladu(II), octanu palladu(II) jako katalizatora, wodorowęglanu sodu jako zasady oraz 50% nadmiaru winyloketonu, w środowisku mieszanego rozpuszczalnika DMF/woda, w warunkach ogrzewania mikrofalowego, prowadziło do wytworzenia odpowiednich nienasyconych monoaryloketonów z wydajnością powyżej 90% w ciągu zaledwie 1 godziny. Związki te, bez dodatkowej izolacji, po oddzieleniu nadmiarowego winyloketonu, posłużyły Doktorantce w dalszej części badań do selektywnego i wydajnego wytworzenia serii diaryloketonów (w postaci mieszaniny izomerów Z/E), zarówno w klasycznych warunkach syntezy, jak i w warunkach ogrzewania mikrofalowego.

Ostatni etap badań katalitycznych opisanych w pracy doktorskiej przez Panią mgr A. Wirwis obejmował preparatykę trzech katalizatorów heterogenicznych, bazując na sferycznych cząstkach polikrzemianowych sfunkcjonalizowanych grupami aminopropylowymi i funkcjami imino-pirydynowymi. Dwa z tych katalizatorów Doktorantka otrzymała w wyniku prostej impregnacji sfunkcjonalizowanych materiałów polikrzemianowych acetonowym roztworem octanu palladu(II), trzeci przez dodatkową pirolizę katalizatora z funkcjami aminopropylowymi w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturze 800°C. Otrzymane katalizatory zostały scharakteryzowane metodami SEM EDX, TEM, FTIR i ICP oraz wykorzystane w katalizie reakcji jodobenzenu z 1-buten-3-olem lub winyloketonem. Należy w tym miejscu podkreślić, że zsyntezowany przez Doktorantkę katalizator z funkcjami aminowymi, w zoptymalizowanych warunkach reakcji, gwarantował wydajne i selektywne wytworzenie odpowiednio 4-fenylo-2-butanonu lub 4-fenylo-3-buten-2-onu, charakteryzując się ponadto bardzo dobrą aktywnością przy ponownym użyciu w wielu cyklach reakcyjnych. Ponadto, katalizator został z powodzeniem użyty w eksperymencie przeprowadzonym w kilkukrotnie większej skali. Dodatkowo, na przykładzie reakcji jodobenzenu z 1-buten-3-olem Doktorantka wykazała, możliwość wytworzenia katalizatora *in situ* w środowisku reakcji, z octanu palladu(II) i aminopropyl-sfunkcjonalizowanego nośnika polikrzemianowego, bez pogorszenia jego parametrów użytkowych. Również katalizator otrzymany w wyniku dodatkowego etapu pirolizy zagwarantował Doktorantce wydajny przebieg reakcji 1-buten-3-olu z jodobenzenem w kierunku odpowiednio 4-fenylo-2-butanonu i winyloketonu z jodobenzenem w wielu cyklach reakcyjnych. Niestety w reakcji winyloketonu z jodobenzenem katalizator tracił bardzo znacząco swoją aktywność już po pierwszym użyciu, co zauważono przy próbie pierwszego recyklingu. Katalizator z funkcjami imino-pirydynowymi okazał się mniej aktywny i stabilny w reakcji z 1-buten-3-olem, natomiast jego aktywność w reakcji z udziałem winyloketonu była podobna jak w wypadku katalizatora z funkcjami aminopropylowymi, choć jak wykazała Doktorantka ten ostatni charakteryzował się lepszą stabilnością w próbach recyklingu. Także w przypadku katalizatora z funkcjami imino-pirydynowymi Doktorantka próbowała uprościć procedurę preparatyki katalizatora, poprzez zastosowanie procedury *in situ*, lecz tym razem bez takiego efektu jak dla katalizatora z funkcjami aminopropylowymi. Przy omówieniu wyników badań z udziałem zsyntezowanych katalizatorów heterogenicznych brakło mi jakiegokolwiek odniesienia do

informacji literaturowych. Ponadto, w badaniach tego typu katalizatorów przeprowadza się zwykle dodatkowo test tzw. gorącej filtracji katalizatora heterogenicznego oraz badania tzw. „wyciekania” (*leaching*) metalu w warunkach reakcji. Czy takie eksperymenty były przeprowadzone?

Podsumowując, przeprowadzone w ramach recenzowanej pracy doktorskiej obszerne badania katalityczne w zakresie wykorzystania różnych homogenicznych i heterogenicznych układów katalitycznych zawierających pallad w reakcjach funkcjonalizacji nienasyconych alkoholi i ketonów jodkami aryłowymi oraz wnioski wyciągnięte na podstawie uzyskanych wyników przyczyniają się moim zdaniem do istotnego poszerzenia wiedzy z zakresu nauk chemicznych oraz dostarczają praktycznych narzędzi dla selektywnej syntezy różnych aryloketonów, stanowiących ważną grupę związków organicznych o szerokim spektrum zastosowań. Uważam, że praca została zaplanowana i zrealizowana w sposób profesjonalny, a skomentowane przeze mnie uchybienia oraz drobne błędy związane głównie z redakcją pracy absolutnie nie obniżają istotnie jej wartości naukowej. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy zostały wykorzystane przy opracowaniu dwóch publikacji opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym charakteryzujących się dobrym współczynnikiem IF, 3,14 i 3,68 ($\Sigma IF=6,82$), oraz 10 wystąpień i prezentacji na konferencjach (9 międzynarodowych i 1 ogólnopolskiej, w tym 2 prezentacji ustnych i 8 posterów). Recenzowana praca doktorska spełnia w pełni kryteria, jakich oczekuje od tego typu opracowań ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym (ustawa z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami). W związku z tym, z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr Anny Wirwis i dopuszczenie Pani A. Wirwis do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


prof. dr hab. inż. Wiktor Bukowski
(e-mail: wbuk@prz.edu.pl)

Załącznik do recenzji rozprawy doktorskiej mgr Anny Wirwis nt. „Reakcje funkcjonalizacji nienasyconych alkoholi i ketonów katalizowane związkami palladu”

Wykaz drobnych błędów i innych uchybień edycyjnych zauważonych podczas studiowania pracy:

Uwagi ogólne:

Odniosłem ogólne wrażenie, że recenzowana praca redagowana była w pośpiechu. Moim zdaniem, pracy zabrakło jeszcze jednej dodatkowej korekty edytorskiej przed jej ostatecznym wydrukowaniem. Przykładowo, w tekście dysertacji w sposób bardzo umiarkowany używane są przecinki. Ponadto, w szeregu miejsc natknąłem się na połączone wyrazy – brakowało spacji. Termin *in situ* zastosowano w kilku wersjach: *in situ*, in situ i „in situ”. Na str. 65 mamy użyto odniesienie „...w punkcie 4.8.” – takiego punktu nie ma w pracy. W zdaniu „Dla każdego ... przygotowano przynajmniej próbki ..”, na str. 72, brakuje liczby określającej ile faktycznie próbek przygotowano. W rozdziale **VI. WNIOSKI**, na str. 164, w p. 2, napotkałem na „urwane” wyrażenia. Czy część zdań zaprezentowana jako wniosek nr 2 nie powinna stanowić kontynuację p. 1. ()?

Ponadto:

- W języku polskim stosowane są przecinki dziesiętne, a nie kropki, jaką to konwencję przyjęto w pracy.
- Oznaczenia skrótowe produktów zastosowane w części **DYSKUSJA WYNIKÓW** powinny być użyte według analogicznego sposobu, jak w **CZĘŚCI LITERATUROWEJ**, tj. pogrubioną czcionką. Zwykle taką konwencję stosuje się w opracowaniach naukowych.

Uchybienia w nazewnictwie:

- Wartościowość pierwiastka powinna być użyta bezpośrednio po jego symbolu (nazwie), np. Pd(0), palladu(0). Ta zasada była zastosowana w pracy tylko czasami.
- str. 13: 4-parametoksy-4-hydroksyfenylo-2-butanon.
- str. 13: cis-platyna – to nie jest oznaczenie izomeru, a nazwa zwyczajowa; powinno być cisplatina.
- str. 24: drugi akapit: para-(6-metoksy-2-naftylo)benzaldehydu; para-metoksyfenylobenzaldehydu; para-hydroksyfenylobenzaldehydu;
- str. 52: nazwa izopropanol nie jest nazwą zwyczajową.

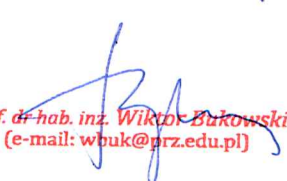
Niewłaściwie użyte terminy lub sformułowania:

- Termin „śladowe ilości” moim zdaniem jest nieadekwatny, gdy produkt uboczny powstaje w ilości kilku procent, np. 5% na str. 86. Powinien być raczej zamieniony przymiotnikami „małe”, „niewielkie” itp.

- Str. 17: Alkilowanie Friedela-Craftsa jest reakcją katalizowaną przez kwasy Lewisa, stąd też nie powinno się rozszerzać tego terminu na reakcje substytucji elektrofilowej w pierścieniu aromatycznym katalizowane kwasami protonowymi. Wobec tego, moim zdaniem, tytuł podrozdziału 3.1 nie oddaje całkowicie jego treści i powinien być albo zmieniony, albo rozszerzony.
- Str. 19: Drugi akapit: podstawnik raczej nie znajduje się „na pierścieniu aromatycznym”
- Str. 24: Ostatni akapit: „na przełomie lat 60 i 70” jest skrótem myślowym. Powinien być dodany wiek XX lub użyte sformułowanie „... lat 1960 i 1970-tych”.
- Czy halogenki aryłowe są czynnikami elektrofilowymi (s tr. 25, przedostatni akapit), czy reagentami nukleofilowymi (str. 26, drugi akapit)
- Str. 54: Po co wyróżniać dużymi literami „Transmisyjnej oraz Skaningowej Mikroskopii Elektronowej”?
- Końcowe zdania z procedur opisanych w p. 4.2.1; 4.2.2; 4.2.3; 4.2.4.; 4.2.5; 4.2.6; 4.3.4; 4.3.5; 4.3.6; 4.3.8; stanowią skróty myślowe. Mezytylen nie był ani ekstrahentem, ani metodą analizy. Ponieważ za każdym razem ekstrakcję produktów reakcji i ich analizę chromatograficzną prowadzono analogicznie, można było się ograniczyć do stwierdzenia „... jak w p. 4.1.2”
- Str. 62: „reakcja została przygotowana z wykorzystaniem” – słowo „przygotowana” trochę tu nie pasuje.
- Str. 104: Drugi akapit: Określenie „kwaśne zasady potasowe” wydaje mi się trochę niefortunne. Korzystniej byłoby np. „... wodorowęglany użyte jako zasady”
- Str. 109: Termin „z niską regioselektywnością” nie jest odpowiedni w wypadku, gdy mamy do czynienia z tworzeniem różnych strukturalnie związków. Regioselektywnie można przeprowadzić reakcję (podstawienia lub przyłączenia) na wiązaniu podwójnym C=C lub uwodornić wiązania C=O lub C=C w tym samym związku.

Uchybienia związane ze schematami:

- Błąd w opisie Schematu 7, na str. 17: Podano, że pod R kryje się albo H albo OR. Według takiego zapisu w tym drugim przypadku wychodzi nadtlenuk. Ponadto, to nie jest to Alkilowanie Friedela-Craftsa, jak to podano w opisie schematu.
- Błąd na Schemacie 9 na str. 18: Brak podstawnika OR po stronie produktów.
- Czy drugi wiersz przemian na Schemacie 22 na str. 30, jest prawdziwy? – znikający X!
- Schemat 49, Str. 130: Dlaczego na schemacie nie podano bardziej precyzyjnie wzorów struktur substratów i produktów skoro w badaniach stosowano wyłącznie 4-podstawione pochodne jodków aryłowych.


 prof. dr-hab. inż. Wiktor Bukowski
 (e-mail: wbuk@prz.edu.pl)