

Prof. dr hab. Szczepan Roszak
Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej
Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
e-mail: szczepan.roszak@pwr.edu.pl
tel. 713204310

Wrocław, 4. 05. 2021 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej pana mgr. **Jakuba Maksymiliana Brzeskiego** zatytułowanej „Mechanizmy wybranych reakcji organicznych katalizowanych superkwasami Lewisa-Brønsteda i zależność kwasowości tych układów od struktury.”

Rozprawa pana mgr. Jakuba Maksymiliana Brzeskiego dotyczy zagadnień związanych z „superkwasami” stanowiącymi ważny i ciągle rozwijany element chemii organicznej. Badania teoretyczne, dodatkowo, pozwalają rozszerzyć sposób widzenia dziedziny i bardziej świadomie projektować nowe związki.

Praca jest skonstruowana w formule „zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych”. Pracę stanowi pięć, wybranych z bogatego dorobku doktoranta, artykułów opublikowanych w renomowanych pismach naukowych o cyrkulacji światowej. Mgr Brzeski we wszystkich pracach jest pierwszym autorem. Dodatkowo, oświadczenia kandydata oraz współautorów wskazują jednoznacznie na dominującą rolę pierwszego autora. Prosta statystyka wskazuje, że wkład współautorów wynosił około 20% na osobę. Tylko jedna praca zawiera inną osobę niż doktorant lub promotorzy. Co ważniejsze, wkład mgr Brzeskiego dotyczył każdego aspektu publikacji, czyli obliczeń, interpretacji rezultatów i przygotowania tekstu do publikacji. Wszystkie prace przeszły przez sito surowych recenzentów redakcyjnych co powinno bardzo ułatwić pracę obecnemu recenzenta. Dodatkowo, dysertacja uzupełniona jest 60 stronicowym tekstem zawierającym „Wstęp” z bardzo ogólnym omówieniem zagadnienia badawczego, cel pracy, zastosowane metody teoretyczne i skrótowe omówienie wyników.

Krótki „Wstęp” dzieli się na dwie części: wprowadzenie do dziedziny superkwasów i ich zastosowania. Trudno ocenić jakiego czytelnika miał autor opracowania na myśli konstruując wprowadzenie. Większość przedstawionych informacji można znaleźć we wstępach do publikacji. Na tym etapie brakuje precyzyjnych definicji kluczowych wielkości

takich jak funkcja kwasowości Hammetta czy skala kwasowości - niezbędnych do dalszego czytanie tekstu. Porównując te definicje, nie byłaby prawdopodobnie dziwną, zauważona przez Koppela, liniowa zależność pomiędzy tymi wielkościami. Rezultaty cytowane w Tabeli 2, są łatwe do odtworzenia w jednolitej metodyce jeśli byłaby taka potrzeba. Podane przykłady zastosowań superkwasów w katalizie są interesujące i mogą być przydatne dla szerokiego grona chemików. Zamieszczone tutaj schematy reakcji, zapewne nie pochodzące od autora dysertacji, mają problem ze stechiometrią, wymagają więc ostrożności ze strony czytelnika. We wstępie pojawiła się interesująca uwaga o stabilizacji karbokationów z pomocą superkwasów. Ciekawe na czym działanie to polega i mam nadzieję, że myśl ta zostanie rozwinięta w dalszej części dzieła.

Cel pracy, podany w jednym zdaniu, jest bardzo jasno określony. Rozszerzenie celu głównego jest zasadne i zostało również bardzo jasno zdefiniowane.

Opis wykorzystanych w pracy metod teoretycznych będących dla doktoranta głównym narzędziem badawczym wraz z podanymi detalami obliczeń, wskazują na Jego dobre przygotowanie, zarówno ogólne z chemii teoretycznej i obliczeniowej jak i praktyczne z modelowania molekularnego. Zastosowany software oraz wykonywanie dużych obliczeń w Centrach Obliczeniowych stanowią ważny element praktycznej wiedzy informatycznej mgr. Brzeskiego.

Wyniki własne doktoranta są zaprezentowane, oprócz publikacji, także w formie pięciu krótkich wyciągów z tych artykułów. W ocenie recenzenta można było tę część pracy pominąć w opracowaniu. Dwie pierwsze publikacje (D1,D2) dotyczą, bliźniaczych problemów, mechanizmów reakcji hydratacji oraz hydrosulfluoryzacji izobutenu. Badania takich mechanizmów wymagają trudnych i żmudnych obliczeń i pewnie jeszcze trudniejszego opracowania wyników w celu zaproponowania wiarygodnych ścieżek reakcji. Autor zaproponował rozsądne schematy, kolejno dla przypadku braku katalizatora oraz następnie dla przypadków kwasów o wzrastającej mocy. Wyniki polegające na przedstawieniu profili reakcji są przekonujące i użyteczne dla społeczności chemików. Niestety, wyciągnięte konkluzje odnoszą się ściśle do otrzymanych wielkości termodynamicznych.

Druga grupa artykułów (D3-D5) dotyczy systematycznych badań właściwości wybranych grup cząsteczek będących superkwasami. Pomimo, że badania takie sprawiają wrażenie kolekcjonowania wiedzy typu encyklopedycznego, publikacje te stanowią wkład do obecnego stanu wiedzy w reprezentowanej dziedzinie. Szczególnie interesujące są badania superkwasów karboranowych, otwierające nowe możliwości w chemii. Zebrane dane, mogą

stanowić bazę dla poszukiwań i projektowania nowych związków o podobnych właściwościach.

Uwagi ogólne: Przedstawione badania własne są ograniczone do interpretacji właściwości związanych z energią (termodynamika). Prawie zupełnie nie zostały wykorzystane, a automatycznie dostępne, właściwości oparte na funkcji falowej. Opracowanie ich niewątpliwie wzbogaciłoby ogólny ogląd wyników. „Podsumowanie” w polsko-języcznym tekście dysertacji i „Conclusions” w publikacjach zawierają tę samą treść i są niestety bardziej podsumowaniami niż konkluzjami. Publikacje, ze swojej natury, mają charakter zamknięty. Ich autor mógłby podjąć próbę ogólniejszego spojrzenia na zabrane wyniki i zdobyte doświadczenia co niewątpliwie wzbogaciłoby prezentowane rozważania.

Rozprawa jest napisana poprawnym i zrozumiałym językiem, zarówno w jej polskich jak i angielskich częściach. Materiał, prawdopodobnie, by się czytał lepiej (dotyczy to również publikacji) gdyby doktorant nie unikał pisania równań i to zarówno fizycznych jak i chemicznych.

W ocenie dorobku mgr. Brzeskiego nie można zignorować opublikowanego dorobku, nie włączonego formalnie do dysertacji. Dorobek ten ma niewątpliwą wpływ na Jego ukształtowanie, doświadczenie i wiedzę. Badania doktoranta zostały zauważone przez społeczność naukową i opublikowane prace są już cytowane.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr. Jakuba Maksymiliana Brzeskiego stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymogi ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z Warszawa, dnia 30 sierpnia 2018 r. Poz. 1668) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie pana mgr. Jakuba Maksymiliana Brzeskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Dodatkowo, po zapoznaniu się z „Regulaminem wyróżniania doktoratów na Wydziale Chemii UG”, biorąc pod uwagę szereg wartościowych i oryginalnych rezultatów osiągniętych przez doktoranta, opublikowanych w 13 publikacjach zamieszczonych w bardzo dobrych pismach o cyrkulacji światowej, proponuję Radzie Dyscypliny wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

Szczepan Roszak

Szczepan Roszak