



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Dr hab. Maciej Bobrowski prof. uczelni.
Politechnika Gdańska,
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej,
Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk.
e-mail: mate@mif.pg.gda.pl
tel. +48 58 347 12 35

02.05.2021.

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Jakuba Maksymiliana Brzeskiego pt.

„Mechanizmy wybranych reakcji organicznych katalizowanych superkwasami Lewisa-Brønsteda i zależność kwasowości tych układów od struktury

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska powstała w Zespole Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod opieką prof. dr hab. Piotra Skurskiego. Zespół ten, o ile się orientuję, we współpracy z innymi zespołami, specjalizuje się między innymi w badaniach jonów i opublikował sporo prac naukowych skupionych na tematyce struktur elektronowych i wynikających z nich właściwości chemicznych układów jonowych. Choć naturalnie powstają w Zakładzie Chemii Kwantowej również inne prace badawcze, to praca doktorska pana magistra Jakuba Brzeskiego także dotyczy tematyki jonów. W tym szczególnym przypadku – jonów układów związanych z wybranymi superkwasami i układami powstającymi na drogach reakcji katalizowanych tymi superkwasami.

Układy jonowe najczęściej występują w roztworach, z rozpuszczalnikami polarnymi, ale nie tylko. Również gazy mogą zawierać jony, i nawet „przyziemną” plazmę bada się intensywnie różnymi metodami, również teoretycznymi, choć każdy zapewne słyszał o tzw. gorącej plazmie, która tworzy gwiazdy. Innym przykładem układów czysto jonowych są popularne ostatnio, ciecze jonowe, w przypadku których nie ma rozpuszczalnika; w ogóle ciecze jonowe przez dłuższy czas uważane były za zwykłe rozpuszczalniki. Naturalnie jednak jony kojarzą się wszystkim z rozpuszczalnikami polarnymi, głównie z wodą, i na myśl przychodzi zaraz rozpuszczone w wodzie sole lub kwasy i zasady. Równoległe z odkryciami nowych układów jonowych powstawały i ewoluowały odpowiednie teorie, min. dotyczące kwasów i zasad. Mianowicie najpierw właśnie środowisko wodne i zachodzące w nim procesy chemiczne były materiałem, dla którego powstała teoria Svantego Arrheniusa (w 1903 r nagroda Nobla za opracowanie teorii dysocjacji elektrolitycznej). Następnie 20 lat później ogłoszono teorię Nicholasa Brønsteda i (niezależnie) Thomasa Lowryego. Jeszcze w tym samym roku zupełnie inną teorię kwasów i zasad ogłosił Gilbert Lewis. Oczywiście, teorie te uzupełniają się. Na przykład każda zasada Lewisa jest zasadą Brønsteda-Lowry’ego, choć w przypadku kwasów już nie każdy kwas Lewisa musi być kwasem według teorii Brønsteda-Lowryego i odwrotnie.

Pan magister Jakub Brzeski we wstępie definiuje pojęcie superkwasu, zaczynając od historycznego odkrycia takiej substancji w roku 1927, kiedy to uważano za superkwas substancje, które były roztworami soli, które powstawały jako wynik reakcji protonowania słabych zasad przez silne kwasy w środowisku lodowatego kwasu octowego. Przytacza też pan magister Brzeski obowiązującą do dzisiaj definicję superkwasu jako substancji, która przyjmuje wartość funkcji kwasowości poniżej -12, jednak nie wyjaśnia doktorant tego pojęcia wprost, a jedynie odsyła do literatury, co trochę utrudnia czytanie pracy. Następnie omówiono podział superkwasów, który to podział ma charakter wyłącznie praktyczny, po czym skupiono się na jednej podgrupie, mianowicie na sprzężonych superkwasach Brønsteda-Lewisa, które w omawianych przykładach ewidentnie stanowią układy dwóch różnych związków chemicznych. Trochę brak w tym miejscu wyjaśnienia, dlaczego układ takich dwóch związków chemicznych tworzy superkwas i dlaczego nazywa się go sprzężonym superkwasem Brønsteda-Lewisa, wszak obydwie teorie, tj. teoria Lewisa i teoria Brønsteda-Lowryego, różnią się od siebie znacząco. Dalej, w części opisującej wyniki jest ten obraz ewidentny, w szczególności dla chemika i oczywiście widać, chociażby czytając wyniki badań teoretycznych przeprowadzonych przez magistra Brzeskiego, że rozumie On te zagadnienia i swobodnie je stosuje budując modele molekularne i swobodnie wymuszając dane konfiguracje elektronowe w czasie obliczeń. Jednak w czasie wprowadzania czytelnika w tematykę pracy doktorskiej warto jest zrobić ukłon w stronę czytelnika i wyjaśnić na przykład na przykładzie lub schemacie, na czym polega przedmiotowe sprzężenie w przypadku superkwasu Brønsteda-Lewisa. W dalszej części wstępu opisał pan magister Brzeski przykłady zastosowań superkwasów w reakcjach katalitycznych, przy czym podano 3 ważne zastosowania: wytwarzanie węglowodorów, formylowanie i polimeryzację alkenów. Schematy przedstawiające kluczowe etapy tych procesów uważam za trafne, związane również z metodą i narzędziami badania reakcji katalitycznych.

Cele pracy zostały krótko przedstawione w osobnym rozdziale. Jak widać, poza opisem postawionych celów na poziomie badanych modeli, celem było de facto sprawdzenie, czy stosowane obecnie popularne katalizatory takie jak kwas siarkowy czy fosforowy nie powinny być zastępowane superkwasami. Dodatkowo magister Jakub Brzeski chciał sprawdzić co działałoby się w takich przypadkach oraz jak wyglądają struktury w kluczowych punktach ścieżek reakcji. Za cel postawił też sobie pan mgister Jakub Brzeski zbadanie zależności pomiędzy strukturą układów superkwasów a właściwościami kwasowymi oraz znalezienie czynników odpowiadających za reaktywność.

W dalszej części pracy doktorskiej magister Jakub Brzeski przedstawił uzyskane wyniki własnych badań. W tym miejscu czytania doktoratu zacząłem się najpierw przyglądać samym opublikowanym artykułom naukowym. Dlatego, że przecież praca doktorska dopiero wynika (przynajmniej tak powinno być) z wyników uzyskanych złożonych badań naukowych. Zapewne też niełatwo w niezbyt obszerny sposób w pracy doktorskiej przedstawić wszystkie uzyskiwane wyniki, również te cząstkowe, które zostały we względnie skondensowany sposób przedstawione wcześniej w odpowiednich publikacjach naukowych.

Pan magister Brzeski zaczął swoje badania od zbadania katalizowania reakcji uwodnienia izobutenu do t-butanolu superkwasem HSbF_6 , najpierw bez udziału katalizatora, następnie z udziałem kwasu siarkowego a dopiero na końcu z udziałem superkwasu. Cały proces odpowiada addycji elektrofilowej do alkenu. Dobór porównawczych reagentów był moim zdaniem trafny, gdyż nie tylko wykazano wysoką skuteczność stosowania superkwasu fluoroantymonowego, ale również ustalono mechanizm reakcji i dowiedziono skuteczności takiej katalizy. Jednocześnie wykazano na poziomie

zbadania energetyki reakcji, jak bardzo katalizator potrafi uczynić dany proces wydajnym i doprowadzić do powstania pożądanego i czystego produktu reakcji.

Drugim badanym procesem był proces hydrosulfuryzacji izobutenu. Podobnie jak w przypadku uwodnienia izobutenu tak i tutaj badano ten proces w sytuacji gdy użyto katalizatora HBF_4 i, dla porównania, gdy katalizator nie był użyty. Dodatkowo doktorant użył dwóch innych katalizatorów superkwasowych: HAsF_6 oraz HSbF_6 . Dla wszystkich tych przypadków magister Brzeski wyznaczył profile energetyczne i na tej podstawie wyznaczył ostateczne mechanizmy reakcji oraz uzasadnił kiedy możliwe jest powstanie dodatkowych produktów w procesie. Podobnie jak w przypadku poprzednim, najwyższa bariera kinetyczna tych procesów wyniosła około 2 kcal/mol, co jest znikomą barierą energetyczną i co uzasadnia to, że w temp. pokojowej tego typu procesy powinny z łatwością zachodzić.

Doktorant badał też ciekawą zależność pomiędzy ilością molekuł kwasów Brønsteda solwujących molekuły kwasów Lewisa i odwrotnie a mocą kwasów. Doktorant słusznie powiązał te zależności, i w ogóle strukturę takich układów, z możliwością tworzenia wiązań koordynacyjnych i wodorowych. Ta część pracy jest ciekawie napisana i stanowi kwintensencję stosowania obliczeń kwantowych jako narzędzi stosowanych do tego typu problemów naukowych.

Na koniec magister Jakub Brzeski badał strukturę i kwasowość superkwasów karboranowych zawierających elektroujemne podstawniki F, Cl oraz CN. Zbadał magister Brzeski takie właściwości jak energię jonizacji i powinowactwo elektronowe. Zbadano też możliwość powstawania dimerów tych kwasów, co, jak się okazało, prowadzi do zwiększenia mocy kwasów tego typu.

Praca jest wszechstronna, badania są wykonane szczegółowo, systematycznie, zaś wnioski są zupełnie logiczne i powiązane z wnioskowaniem opartym o wiedzę i intuicję chemiczną. Bardzo spodobał mi się pod tym względem rozdział, w którym opisano tworzenie wiązań koordynacyjnych i wodorowych w sprzężonych układach kwasu Lewisa i kwasu Brønsteda przy różnych ułamkach molowych. Ewidentnie widać, że magister Brzeski potrafi spojrzeć na problem z większej perspektywy i zastosować typową wiedzę chemiczną. Czego mi brakuje to odniesienie poszczególnych wyników do zastosowanych metod kwantowych. Dlatego, że jak w rozdziale opisującym stosowane metody (rozdział 3) napisano, zastosowano cały szereg metod kwantowych, w tym zastosowano bardzo duże bazy funkcji oraz metody wielokonfiguracyjne. W tego typu obliczeniach bardzo dobrze prezentują się kluczowe orbitale molekularne, które biorą największy udział w tworzeniu i zrywaniu wiązań chemicznych. Ponadto, aniony charakteryzują się obecnością orbitali, które opisują elektrony znajdujące się daleko od jądra atomowego, co powoduje, że są one stosunkowo dużych rozmiarów. Można by się pokusić o szczegółową analizę przynajmniej tych przypadków. Nadto, w obliczeniach stosowano też metody DFT i w pracy doktorskiej brak jest danych porównawczych rezultatów uzyskanych na różnych poziomach obliczeń, na przykład CCSD(T) i DFT. Na szczęście magister Jakub Brzeski rozumie te metody, co widać w załączonych publikacjach i w opisie właściwości chemicznych. Wydaje się, że badanie jonów metodami kwantowymi jest w ogólności trudniejsze niż badanie układów obojętnych, z praktycznego punktu widzenia. Jest tak dlatego, że układy jonowe wymagają użycia dodatkowych funkcji w bazach funkcji. Te dodatkowe funkcje różnią się dość znacznie od pozostałych funkcji, które używane są do opisu struktury elektronowej. To z kolei wynika z natury jonów. Sytuacja ta wpływa na szybkość zbieżności algorytmu SCF i na występowanie częstych trudności w prowadzeniu obliczeń tego typu. Od strony chemicznej praca jest bardzo dobrze napisana, nie dostrzegłem żadnego błędu, jednak od strony teoretycznej, przydałyby się jeszcze informacje dla osób, które

interesują się chemią kwantową, które to informacje są szerzej przedstawione w załączonych publikacjach. Ten mankament nie umniejsza, jednakowoż, jakości pracy.

Jeśli chodzi o stronę formalną pracy doktorskiej, to, nie licząc kopii artykułów naukowych oraz listy pozycji literaturowych, zajęła ona 50 stron. Podzielona została w następujące części nazywane potocznie rozdziałami: wstęp, metody, cele, wyniki, uwagi, literatura, oraz lista publikacji. Wspomniana lista cytowanych prac naukowych, do których w wielu miejscach odnosi się doktorant, zawiera 126 pozycji, w tym również prace swojego autorstwa. Bardzo rzadko pojawiały się w pracy doktorskiej niepotrzebne nowotwory językowe, jak np. „handlową(!) nazwą” (strona 5), postdoc (strona 5). Już we wstępie pojawia się pojęcie stałej H_0 jednak nie jest ona wyjaśniona lub zdefiniowana, a autor jedynie odesłał do czasopisma, co powoduje, że nie czytało się takich fragmentów wygodnie. Pragnę w tym miejscu skrytykować sam tytuł rozprawy. Otóż rozumiem oczywiście konieczność wyboru pewnych reakcji dla zobrazowania sposobu katalizowania ich przebiegu przez np. jakiś superkwas, jednak zarówno informacja o ogólnym typie struktury badanych superkwasów jak również informacja o rodzaju badanych reakcji chemicznych (samo „reakcji organicznych” niewiele mówi, wręcz przeciwnie) powinna znaleźć się w tytule, z przyczyn pragmatycznych. Mianowicie czytelnicy, którzy szukaliby informacji w dziedzinie prowadzonych przez nich badań nie odnaleźliby zupełnie żadnej konkretnej informacji czytając na liście znalezionych tytułów pracę pana magistra Jakuba Brzeskiego i wcale nie wiadomo czy przez to zajrzeliby do środka.

Na koniec, po lekturze pracy doktorskiej i zawartych artykułów naukowych, chciałbym wyrazić swoje ogólne wrażenia i wnioski istotne zapewne podczas finalnej oceny doktoranta. Moim zdaniem doktorant jest, co chyba najistotniejsze, osobą w dużym zakresie samodzielną podczas przeprowadzanych badań naukowych. Ewidentnie lubi chemię i analizuje procesy, które za mechanizmy chemiczne są odpowiedzialne. Sam miałem do czynienia z badaniami już wielu różnych mechanizmów reakcji chemicznych i jestem cały czas pod ogromnym wrażeniem potencjału metod chemii kwantowej, które w zwięzły i elegancki sposób, są w stanie przedstawić obraz modelu konfiguracji elektronowej. Nie da się, moim zdaniem, zastąpić obliczeń metodami kwantowymi żadnym innym narzędziem badawczym, które by tak precyzyjnie, trafnie, komplementarnie i obrazowo przedstawiało mechanizmy reakcji chemicznych. Nawet dzisiejsze nowoczesne, złożone materiały elektroniczne, są modelowane odpowiednimi metodami kwantowymi (często traktowane są jako układy periodyczne) i trudno szukać szczegółowych wyjaśnień ich unikalnych cech bez obliczeń z wykorzystaniem metod kwantowych. Doktorant Jakub Brzeski ewidentnie nauczył się w wystarczający sposób metod kwantowych, tzn. na tyle wystarczająco, żeby prowadzić obliczenia samodzielnie. Oczywiście, w przyszłości powstaną kolejne programy wykorzystujące metody chemii kwantowej, zaimplementuje się zapewne nowe podejścia, rozwinie się moc obliczeniowa, może zacznie się systematycznie liczyć procesy metodami relatywistycznymi. Jednak wiedza, którą czerpie się w czasie prowadzenia badań naukowych na poziomie doktoratu, jest na pewno silną podstawą do dalszego samorozwoju i dalszej dociekliwości związanej z tym jak to właściwie jest że tak to działa. Doktorant Jakub Brzeski jest dociekliwy i to widać w jego pracy doktorskiej.

Praca doktorska jest oryginalna zaś podjęta tematyka i metody badawcze są bardzo trafne. Z pewnością uzyskane rezultaty badań mają znaczenie praktyczne ale też stanowią kolejny krok w celu zrozumienia mechanizmów reakcji katalizowania reakcji przez superkwasy. Język pracy jest bardzo dobry, nie doszukałem się błędów. Również streszczenia, w wersji polskiej i angielskiej zostały napisane poprawnie.

Doktorant jest naukowo płodny, o czym świadczy załączona do tekstu rozprawy część (rozdział) 7, tj. kopia publikacji. Ponadto, do rozprawy dołączono oddzielnie listę dorobku naukowego, przy czym lista ta zawiera 13 pozycji. Tzn. oprócz 7 publikacji związanych z pracą doktorską, jeszcze w 5 innych przypadkach pan magister Jakub Brzeski jest współautorem. Na tym etapie kariery naukowej jest to w mojej ocenie wykaz imponujący gdyż wszystkie czasopisma, w których zostały wydrukowane manuskrypty związane z pracą doktorską, są czasopismami indeksowanymi w bazach danych naukowych, przy czym 3 artykuły zostały opublikowane w czasopismach z indeksem wpływu przekraczającym 2 (na ministerialnej liście czasopism – za 100 punktów).

Biorąc pod uwagę wszystko, co napisałem powyżej, uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa spełnia warunki określone w art. 186 ust. 1 pkt 3 oraz 5 jak również w art. 187 ust 1–4 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz.U.2021.478. Wnoszę zatem o dopuszczenie Pana mgr Jakuba Brzeskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę też oddzielnie o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pana magistra Jakuba Brzeskiego.



dr hab. Maciej Bobrowski, prof. PG