



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Prof. dr hab. inż. Piotr Bałczewski
Koordynator Działu Chemii Organicznej
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź
Tel: (42) 680 32 13; Fax.: (42) 680 32 61
E-mail: pbalczew@cbmm.lodz.pl

Uniwersytet Humanistyczno - Przyrodniczy im. Jana Długosza w Częstochowie
Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych
Instytut Chemii
Aleja Armii Krajowej 13/15
42-200 Częstochowa

RECENZJA

**Dorobku naukowego oraz pracy habilitacyjnej dr inż. Jakuba Adamka
zatytułowanej:**

**"Korelacja struktura/reaktywność dla prekursorów fosfoniowych w reakcjach
zachodzących za pośrednictwem układów typu kation iminiowy/imina",**

w postaci cyklu powiązanych tematycznie artykułów naukowych,

**w związku ze wszczętym postępowaniem w sprawie nadania stopnia doktora
habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.**

SYLWETKA HABILITANTA

Pan dr inż. Jakub Adamek jest obecnie pracownikiem naukowo-dydaktycznym Katedry Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, zatrudnionym na etacie adiunkta. Pracę doktorską, wykonaną w ciągu 4 lat i dotyczącą badań nad przekształcaniem α -aminokwasów w ich fosforowe analogi za pośrednictwem soli 1-(N-acylamino)alkilofosfoniowych obronił w 2012 r. pod kierunkiem prof. Romana Mazurkiewicza. Praca ta, oceniona jako najlepsza w roku obrony, doczekała się dwóch wyróżnień: stypendium im. Jana Binkiewicza za najlepszą rozprawę doktorską z dziedziny chemii na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach oraz nagrody Sigmy-Aldrich i Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę doktorską z chemii organicznej, obie nagrody za rok 2012. Pracę magisterską na temat funkcjonalizacji pozycji α pochodnych α -aminokwasów poprzez elektrochemiczne alkoksyłowanie lub

acetoksylowanie, Kandydat obronił w 2008 r. Zarówno praca doktorska jak i praca magisterska zostały obronione na macierzystym Wydziale Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pan dr inż. Jakub Adamek ukończył studia otrzymując Medal *Omnium Studiosorium Optimo* dla najlepszego absolwenta Politechniki Śląskiej w roku 2008.

OCENA DOROBKU NAUKOWEGO

Pan dr inż. Jakub Adamek jest współautorem 31 publikacji, z których do oceny przedstawił 14 publikacji opublikowanych w recenzowanych czasopismach z listy ministerialnej, a także dwóch rozdziałów w monografiach, w języku polskim oraz 7 patentów i jednego zgłoszenia patentowego. Znaczna ilość patentów jest bardzo pozytywnym elementem tego dorobku, gdyż pokazuje, że Kandydat widzi zastosowania dla rezultatów swoich badań. Praktycznie we wszystkich 14 publikacjach jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym, co dowodzi Jego wiodącej roli w tworzeniu koncepcji, wykonaniu badań i redagowaniu publikacji. Wszystkie utwory są ściśle związane z tematyką habilitacji. Dorobek przedstawiony przez dr inż. Jakuba Adamka ma głównie charakter syntetyczny z elementami badań kinetyczno-mechanistycznych w zakresie chemii heteroatomowej związków pierwiastków V grupy układu okresowego, t.j. azotu fosforu. Tematyka ta jest coraz rzadziej podejmowana w polskich laboratoriach w stosunku do lat ubiegłych, kiedy można było odnotować istnienie przynajmniej kilku silnych ośrodków i kilku mniejszych zajmujących się tą tematyką. Powodów jest kilka, a jednym z nich jest brak wysoko notowanych, branżowych czasopism publikujących prace z zakresu syntezy organicznej w obszarze chemii fosforu, co w dobie rywalizacji naukometrycznej w naszym kraju powoduje koniunkturalne zmiany w tematykach grup badawczych. Dlatego, z uznaniem należy spojrzeć na konsekwentnie prowadzone badania dr Jakuba Adamka w obszarze chemii fosforu i azotu i Jego niewątpliwie istotny wkład w tę dziedzinę. Choć łączna liczba punktów MEiN dla 14 prac cyklu habilitacyjnego wynosi 875, co daje przeciętnie 62.5 pkt/czasopismo, to liczba ta nie jest do końca miarodajna ze względu na fakt, że przy jej obliczaniu wzięto sumę punktów w starym systemie punktacji Ministerstwa z max. ilością 50 pktów i w nowym systemie punktacji z max. ilością 200 pktów. Dodatkowo do sumy punktów za prace naukowe dochodzi 505 pkt – za patenty i zgłoszenia patentowe oraz 10 pkt za rozdziały monograficzne, łącznie 1390 pkt.

Współczynniki oddziaływania IF czasopism zostały w Polsce skorelowane z punktacją MEiN, która wynosi dla cyklu habilitacyjnego 40.864, co daje średnią IF/pracę równą 2.92. Na uwagę zasługuje kilka prac z IF z zakresu 4.1-4.9 i 140 pktami MEiN, opublikowanych w takich czasopismach, jak *J.Org.Chem.* (x2), *Catalysts* i *Molecules* (x3).

Sumaryczna liczba cytowań dla publikacji z lat 2013-2022 jest niewielka: 137 (Scopus), co również pokazuje niszowy, tym niemniej ważny charakter badań podstawowych w zakresie chemii fosforu i azotu.

Wyniki opublikowane przez Kandydata i zaliczone do cyklu habilitacyjnego zostały zaprezentowane na 42 konferencjach w kraju i za granicą jako postery, referaty i komunikaty ustne.

W ogólnym dorobku Kandydata znajduje się 31 prac ($IF_{\text{suma}} = 86.59$). Indeks Hirscha wynosi 14. Pan dr inż. Jakub Adamek odbył dwa podoktorskie staże krajowe w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie oraz w dziale R&D Syntal Chemicals Sp. z o.o. w Gliwicach. Minusem jest brak staży zagranicznych i przez to możliwości kontaktu z ośrodkami poza krajem, w tym nawiązania instytucjonalnych i personalnych więzi naukowych, które często wyznaczają poszerzenie możliwości w odległych perspektywach.

Podsumowując, uważam że całkowity dorobek naukowy Pana dr inż. Jakuba Adamka jest bardzo dobry. Tak samo oceniam również jego poziom naukowy.

OCENA BADAŃ PRZEDSTAWIONYCH W ROZPRAWIE HABILITACYJNEJ

Rezultaty badań, które Pan dr inż. Jakub Adamek przedstawił w swojej rozprawie habilitacyjnej mieszczą się, podobnie jak cały Jego dorobek naukowy w obszarze badań podstawowych i obejmują zakresem chemię syntetyczną, syntezę elektro-organiczną, i jak wspomniano wyżej chemię heteroatomową związków azotu i fosforu.

Habilitant zogniskował swoje zainteresowania na sfunkcjonalizowanych iminach i kationach iminiowych. Ich reaktywność nie jest wysoka, ale wiadomo, że można ją zwiększyć modyfikując strukturę poprzez wprowadzenie na atom azotu grupy elektrono-akceptorowej, np. acylowej lub sulfonylowej. Reakcja takich kationów z odczynnikami nukleofilowymi umożliwia tworzenie nowych między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań C-C i C-heteroatom. Do najczęściej stosowanych prekursorów kationów *N*-acyloiminiowych należą *N*-(1-hydroksyalkilo)amidy, *N*-(1-metoksyalkilo)amidy, *N*-(1-benzotriazoliloalkilo)amidy i 1-(*N*-acyloamino)alkilosulfony.

W swoich badaniach, przedstawionych w Autoreferacie, Habilitant zwrócił uwagę na inny rodzaj prekursorów kationów iminiowych, jakimi są, dotychczas słabo poznane sole 1-aminoalkilo-triarylofosfoniowe. Z uwagi na brak w literaturze, Pan dr inż. Jakub Adamek opracował ogólne metody syntezy tego typu soli, które opierały się początkowo na elektrochemicznym alkoksylowaniu takich pochodnych amidowych, jak karbaminiany i laktamy lub dekarboksylatywnym α -metoksylowaniu *N*-zabezpieczonych α -aminokwasów z wykorzystaniem standardowego elektrolizera.

Habilitant opracował również nieelektrochemiczne metody ich syntezy polegające na sprzęganiu trójskładnikowych mieszanin amidów, aldehydów i kompleksów $Ar_3P \cdot HX$ lub dwuetapowej syntezie rozpoczynającej się od hydroksymetylowania amidów lub karbaminianów a następnie reakcji grupy hydroksylowej z kompleksem $Ar_3P \cdot HX$.

W kolejnym etapie badań, Habilitant zajął się zbadaniem reaktywności prekursorowych soli, wprowadzając zmiany strukturalne, takie jak dodatkowa grupa acylowa na atomie azotu i wprowadzenie do ugrupowania fosfoniowego podstawników arylowych z grupami elektrono-akceptorowymi. Pozwoliło to na zwiększenie reaktywności tych związków poprzez osłabienie siły wiązania $C_{\alpha}-P^+$, co skutkowało także obniżeniem temperatury reakcji.

Z uwagi na niedostateczną reaktywność dotychczasowych prekursorów kationów iminiowych względem słabych nukleofili, takich jak układy aromatyczne, zakres stosowalności reakcji α -amidoalkilowania z udziałem arenów był do tej pory ograniczony do silnie aktywowanych związków przez grupy elektrono-donorowe, które reagowały w wyższej temperaturze. Uzyskane wyniki potwierdziły zdecydowanie wyższą reaktywność soli 1-aminoalkilo-triarylofosfoniowych w reakcjach z nukleofilami węglowymi oraz heteronukleofilami w porównaniu z *N*-(1-alkoksyalkilo)amidami, *N*-(1-benzotriazoliloalkilo)amidami i 1-(*N*-acyloamino)alkilosulfonami.

Bardzo interesujące okazały się wyniki reakcji prekursorowych soli fosfoniowych ze związkami aromatycznymi, w których zamiast oczekiwanych *N*-(1-aryloalkilo)amidów, nazwanych klasycznymi produktami α -amidoalkilowania, Habilitant otrzymał sole 1-aryloalkilofosfoniowe, jako produkty nieklasyczne. W wyniku badań kinetycznych, Habilitant wyjaśnił mechanizm ich powstawania. Mając w ręku produkt klasyczny α -amidoalkilowania, zweryfikował następczy charakter opisanych przemian i wykonał eksperyment, w którym z produktu klasycznego w środowisku kwasowym, otrzymał produkt nieklasyczny.

Ograniczeniem tej reakcji jest niska reaktywność w przypadku arenów słabiej aktywowanych lub nieaktywowanych, jak toluen, benzen i chlorobenzen, które mało skutecznie wychwytyją kation 1-imidalkilokarbeniowy powstały z prekursorowej soli fosfoniowej.

Habilitant zaproponował też mechanizm zachodzących przemian, który zakłada w pierwszym etapie wygenerowanie odpowiedniego kationu, który w drugim etapie reaguje ze związkiem aromatycznym na drodze substytucji elektrofilowej aromatycznej.

Szczególne znaczenie mają reakcje z nukleofilami fosforowymi, takimi jak fosforyny, fosfiny czy też fosfininy, ponieważ ich produktami są fosforowe analogi α -aminokwasów o dużym znaczeniu biologicznym. Pan dr inż. Jakub Adamek wykonał szereg takich reakcji.

Wykorzystanie soli fosfoniowych o obniżonej sile wiązania $C_{\alpha}-P^+$ pozwoliło na spektroskopową obserwację, a w niektórych przypadkach na wydzielenie i scharakteryzowanie tworzącej się pośrednio soli trialkoksyfosfoniowej, która jest produktem pośrednim, charakterystycznym dla reakcji typu Michaelisa-Arbuzowa, co jest niewątpliwym sukcesem dr Adamka.

Podsumowując, uważam że dorobek naukowy, przedstawiony w Autoreferacie przez Pana dr inż. Jakuba Adamka jako cykl habilitacyjny, jak i jego poziom naukowy wnosi istotny wkład w dziedzinę nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinę nauki chemiczne.

Uwagi recenzenta

W odczuciu recenzenta, tytuł Autoreferatu: „*Korelacja struktura/reaktywność dla prekursorów fosfoniowych w reakcjach zachodzących za pośrednictwem układów typu kation iminiowy/imina*”, nie jest zwięźle sformułowany. Mniej szczegółowy a przez to prostszy tytuł byłby zdecydowanie bardziej odpowiedni i przejrzystszy. W obecnym tytule, wyrażenie „reakcja zachodząca za pośrednictwem układów typu kation iminiowy/imina” na pewno ” należałoby zastąpić innym wyrażeniem, np.: „reakcja z udziałem kationów iminiowych”.

Autoreferat napisany jest starannie i z dbałością o edycję tekstu, dlatego Recenzent nie zauważył większych błędów, poza kilkoma wymienionymi poniżej:

- str 5: „Polegały one na trójskładnikowym sprzęganiu amidów, aldehydów i soli fosfoniowych”. Winno być: „Polegały one na sprzęganiu trójskładnikowych mieszanin amidów, aldehydów i soli fosfoniowych” (*vide infra*),
- str.31: winno być „kation typu iminiowego” zamiast „imniowego”,
- str.33: winno być „zdecydowaną większość” zamiast „zdecydowaną większość”,
- str.35: winno być „będziemy startować w konkursach” zamiast „będziemy stratować w konkursach”,
- Schemat 4.9, winno być „P-nukleofil” zamiast „P-nucleofile”.

Pytanie do Habilitanta:

W odniesieniu do kompleksu $Ar_3P \cdot HX$ (metoda B, Schemat 4.2), Habilitant używa pojęcia soli fosfoniowych, sugerując protonowanie atomu fosforu i zmianę jego stopnia koordynacji a jednocześnie używa w/w zapisu, w którym atom fosforu pozostaje trikoordynacyjny. Recenzent prosi o wyjaśnienie czy atom fosforu w fosfinach ulega protonowaniu.

DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA, ORGANIZACYJNA I POPULARYZUJĄCA WIEDZĘ

Pan dr inż. Jakub Adamek, jako adiunkt naukowo-dydaktyczny prowadzi regularne zajęcia ze studentami w Politechnice Śląskiej i podejmuje wszelkie obowiązki dydaktyczno-

organizacyjne wynikające z zajmowanego stanowiska przy pełnym obciążeniu etatowym, takie jak koordynowanie przedmiotów, opracowywanie sylabusów i przygotowywanie nowych przedmiotów, pełnienie roli promotora pomocniczego (w dwóch pracach doktorskich), promotora prac magisterskich i kierującego projektami inżynierskimi.

Habilitant był kierownikiem jednego projektu naukowego SONATA X w latach 2016-2019, który tematycznie był związany z zagadnieniami habilitacyjnymi i wykonawcą w 5 innych projektach (NCN-Sonata, MNiSzW, NCBiR-Liderx2). Wśród tych projektów jest również jeden czteroletni projekt międzynarodowy, finansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach programu „Horyzont Europa” i realizowany od roku 2022 w Politechnice Śląskiej oraz 19 innych jednostkach naukowych z Europy, do którego zaproszony został również dr inż. Jakub Adamek. Listę projektów kończą Rektorski Grant Projakościowy uzyskany sześciokrotnie oraz Rektorski Grant Habilitacyjny.

Habilitant prowadził szeroką współpracę z sektorem gospodarczym z 4 polskimi spółkami, co doprowadziło do opracowania i wdrożenia jednej technologii w zakładach Solvent Wistol S.A. Wykonał 11 ekspertyz lub innych opracowań na zamówienie 8 przedsiębiorców krajowych.

Dorobek edytorski po uzyskaniu stopnia doktora obejmuje objęcie funkcji edytora gościnnego (*Guest Editor*) - w serii wydawniczej: "*Organophosphorus Chemistry: A New Perspective*" w czasopiśmie *Molecules* (IF = 4.927) w latach 2021-2022 oraz funkcji *Topical Advisory Panel Member* od 2021 i *Board Reviewer* od 2018, w tym samym czasopiśmie. Zrecenzował 44 manuskrypty w różnych czasopismach, w tym w *J.Org.Chem.*, *Organic Lett.* i *Molecules* (x11).

Z innych aktywności organizacyjnych i popularyzujących naukę należy wymienić udział dr Adamka w realizacji projektu Politechnika Trzeciego Wieku mającego na celu popularyzację chemii wśród seniorów, opiekę nad wydziałowymi laboratoriami spektroskopowymi (NMR, IR).

Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego od roku 2012 i American Chemical Society od roku 2022.

WNIOSEK KOŃCOWY

Dr Jakub Adamek przedstawił wykaz osiągnięć naukowych, spełniając z nawiązką konieczne warunki do nadania stopnia doktora habilitowanego, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2 ustawy, w szczególności:

- 1) posiada stopień doktora,
- 2) posiada w dorobku osiągnięcia naukowe, stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauk ścisłych i przyrodniczych, nauki chemiczne, w tym:
 - a) 2 rozdziały w monografiach, ściśle związanych z tematyką habilitacji
 - b) 1 cykl powiązanych tematycznie 14 artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b,
 - c) zrealizowane oryginalne osiągnięcia projektowe i technologiczne, patenty, współpracę z otoczeniem gospodarczym,

3) wykazuje się istotną aktywnością naukową.

Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych został przedstawiony w Autoreferacie. Bardzo cennym fragmentem Autoreferatu dra Jakuba Adamka jest fragment poświęcony określeniu celu i kierunków Jego dalszej działalności naukowej wraz z dość szczegółowo zarysowanymi zamierzeniami badawczymi i planami założenia swojej własnej grupy badawczej, z którą mógłby te plany zrealizować. Cieszy fakt, że dr Jakub Adamek podkreśla konieczność aktywnego pozyskiwania finansowania badań z różnych źródeł, nie tylko z NCN, ale również np. z prac zleconych i to w ramach Jego bogatego doświadczenia ze współpracy z przemysłem oraz widzi konieczność rozwoju współpracy z ośrodkami naukowymi w Polsce i na świecie. Nie mam więc wątpliwości, że usamodzielniając się, w wyniku uzyskania stopnia doktora habilitowanego, dr inż. Jakub Adamek ma szansę stworzyć prężnie działającą grupę badawczą, operującą na styku obszarów chemii heteroatomowej, zwłaszcza związków fosforu i azotu, stereochemii, elektrochemii oraz badań biologicznych.

Podsumowując, w rozprawie habilitacyjnej Pan dr inż. Jakub Adamek zaprezentował atrakcyjny cykl prac naukowych, wykonanych przy Jego wiodącej roli, praktycznie we wszystkich pracach. Prace te zostały opublikowane w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej.

Przedstawiona rozprawa, uzupełniona o liczące się osiągnięcia w działalności dydaktycznej, organizacyjnej i popularyzującej naukę, spełnia warunki stawiane kandydatom do uzyskania stopnia doktora habilitowanego, przedstawione w/w Ustawie.

Biorąc również pod uwagę znaczącą aktywność naukową, wyrażam przekonanie, że Pan dr inż. Jakub Adamek ma duży potencjał do samodzielnego kierowania zespołem badawczym oraz tworzenia ambitnych projektów naukowych i zdobywania dla nich finansowania.

Dlatego wnioskuję o dopuszczenie dr inż. Jakuba Adamka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

P. Bałczewski

Łódź, 25.02.2023

Piotr Bałczewski, prof. dr hab. inż.