



UNIwersYTET  
IM. ADAMA MICKIEWICZA  
W POZNANIU

Prof. UAM dr hab. Jan Milecki  
Pracownia Spektrochemii Organicznej  
Wydział Chemii UAM ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań  
E-mail: [janmil@amu.edu.pl](mailto:janmil@amu.edu.pl) Tel.: 061-829 1312

---

## **Recenzja rozprawy doktorskiej mgr TOMASZA SIODŁY pt. „Stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji fluorowanych pochodnych olefin”**

Dzięki rozwojowi nowych metod modelowania właściwości fizykochemicznych i „zachowania się” cząsteczek związków chemicznych możliwe staje się dogłębne śledzenie procesów i przemian, którym te cząsteczki ulegają i przewidywanie wyniku tych procesów. Nieodzowna weryfikacja doświadczalna wyników modelowania często ściśle odpowiada wynikowi teoretycznemu, potwierdzając użyteczność i wiarygodność użytych metod. Umożliwiają one dotarcie z obserwacją do regionów niedostępnych dotąd metodom instrumentalnym, dającym „twarde” dane doświadczalne. W szczególności metodyka ta pozwala na wymodelowanie ulotnych stanów przejściowych analizowanych reakcji i przemian. Szczegółowa i wiarygodna znajomość postaci stanu przejściowego umożliwia z kolei zbudowaniem teoretycznych założeń co do natury zachodzącego procesu, dających podstawy do wyjaśnienia ostatecznego wyniku reakcji i przewidywania oraz projektowania wyniku reakcji analogicznych.

Metody modelowania za podstawę mają mechanikę kwantową, aczkolwiek stopień komplikacji obliczeń jest tak ogromny, że daje się ją stosować w pełni jedynie do prostych układów, zaś badania struktur i procesów bardziej skomplikowanych nie sposób dokonać bez przyjęcia pewnych uproszczeń. Uproszczenia te, aplikowane świadomie i z uwzględnieniem zakresu stosowalności, szczęśliwie nie wpływają znacząco na dokładność otrzymanych wyników. Literatura chemiczna zawiera ogromną liczbę przykładów udanego i wartościowego zastosowania metod modelowania do badania oddziaływań bardzo skomplikowanych i rozbudowanych cząsteczek, przebiegu ich reakcji, przyjmowanych konformacji itp. Modelowanie stało się rutynowym narzędziem w badaniach biologii molekularnej, farmakologii, nanotechnologii czy chemii materiałowej.

W recenzowanej pracy metody modelowania użyte zostały do wyjaśnienia wyniku reakcji elektrocyklizacji olefin zawierających podstawniki fluorowe. Rezultat tych reakcji okazał się niezgodny z popularnie stosowanymi regułami Woodwarda-Hoffmana oraz skrętoselektywności. Nie jest to niespotykane w przypadku związków fluoroorganicznych, które nieraz zaskakują swymi właściwościami, wymagało jednak wyjaśnienia.

Mgr Tomasz Siodła wykonał swą pracę doktorską w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych Wydziału Chemii UAM pod kierunkiem prof. zw.



dr hab. Henryka Koroniaka. Zarówno promotor jak i jego zespół badawczy ma na koncie szereg wybitnych osiągnięć z dziedziny chemii związków fluorororganicznych, i niniejsza praca pozostaje w tym nurcie.

Za materiał do badań posłużyły pochodne perfluoropropenyłowe i 1,3,3,3-tetrafluoropropenyłowe tworzące z podstawnikami cyklicznymi zawierającymi wiązanie podwójne układ 4- bądź 6- $\pi$ -elektronowy. Podstawnik cykliczny ograniczał swobodę rotacji układu i umożliwiał wystąpienie chiralności w stanie przejściowym reakcji pericyklicznej. Tymi podstawnikami były pierścień 1,3-dimetylouracylu (układ 4- $\pi$ -elektronowy) i fenantrenu (wiązanie 9-10 dawało z dwoma podstawnikami fluoropropenyłowymi układ 6- $\pi$ -elektronowy).

Wyniki swych badań kandydat opisał w zwięźle zredagowanej pracy na 117 stronach, podzielonych w sposób typowy na: Wstęp (2 str.), Część literaturową (26 str.), Cel pracy (2 str.), Omówienie wyników i dyskusję (51 str.), Podsumowanie (4 str.), Część eksperymentalną (11 str.) i Spis literatury (3 str., 75 pozycji). Ponadto praca zawiera spis treści i wykaz stosowanych skrótów, a także krótkie streszczenie w języku angielskim.

W części literaturowej autor przedstawia podstawowe dane na temat reakcji elektrocyklizacji, zwłaszcza prowadzącej do fotoizomeryzacji *cis-trans*, następnie opisuje właściwości związków fluorororganicznych oraz stosowaną przez siebie metodę ich analizy – fluorowy rezonans magnetyczny  $^{19}\text{F}$  NMR. Następną część tego działu pracy zajmuje opis metod obliczeń kwantowo-mechanicznych. Poświęcono mu 8 stron, nie stanowi on więc wyczerpującego wprowadzenia w stosowane metody, raczej szkicowo przedstawia ich główne założenia i zakres stosowania. Mimo tej szkicowości ustęp ten pozwala nieźle się zorientować w metodyce prowadzonych obliczeń.

W części poświęconej przedstawieniu i omówieniu wyników, mgr Siodła zaznajamia czytelnika z wynikami fotoizomeryzacji 5-(fluoropropenyłowych) pochodnych uracylu. W wyniku fotochemicznej elektrocyklizacji i następnie otwarcia pierścienia ustala się punkt fotostacjonarny w postaci mieszaniny izomerów *E* i *Z*. Mieszanina ta zawiera znaczną przewagę izomeru *Z*, posiadającego wyraźnie większą zawadę przestrzenną. Rozważając stany przejściowe elektrocyklizacji i otwarcia pierścienia obu izomerów, mgr Siodła stwierdził kierunek reakcji niezgodny z regułą skrętoselektywności w przypadku pośredniego produktu *trans*-cyklobutenowego. Wymuszone to jest kierunkiem rotacji atomu azotu N-1 pierścienia uracylowego.

Dokonując obliczeń metodą DFT autor rozważył też możliwość zajścia reakcji według mechanizmu rodnikowego. Wynik obliczeń nie pozwala na rozstrzygnięcie, który z mechanizmów jest słuszny w przypadku pochodnych uracylu, natomiast obliczone siły oscylatora również wskazują na preferencję tworzenia w punkcie fotostacjonarnym izomerów bardziej stłoczonych przestrzennie.

Niezwykle interesująco wygląda analiza produktów reakcji elektrocyklizacji 9,10-bis(pentafluoropropenylo)fenantrenu. Danych na temat tego rodzaju 6- $\pi$ -elektronowych układów nie ma wiele i było to całkiem nowe pole badawcze, które mgr Siodła musiał eksplorować samodzielnie, bez posiłkowania się wcześniejszymi podobnymi badaniami. Zarówno synteza potrzebnych związków, rozdział ich izomerów oraz ich identyfikacja zostały przeprowadzone bardzo sprawnie. Proporcje powstających izomerów wskazują na pewną stereoselektywność reakcji syntezy spowodowaną większą stabilnością formy *E* pośredniego karboanionu.

Pożądany produkt powstawał z niewielką wydajnością, wynikającą z zatłoczenia podstawników, jednak został starannie oczyszczony, a jego izomery rozdzielone i zidentyfikowane w sposób nie budzący wątpliwości. Dowodzi to dużej wprawy i



znajomości technik preparatywnych oraz analitycznych (głównie  $^{19}\text{F}$  NMR).

Doktorant miał do dyspozycji trzy izomery wyjściowego 9,10-bis-(pentafluoropropenylo)fenantrenu: *E,E*; *E,Z*; oraz *Z,Z*. Teoretycznie dawało to możliwość powstania w wyniku cyklizacji związków posiadających pierścień cykloheksadienu z podstawnikami fluorowymi w pozycji *cis* lub *trans*. Jednak zatłoczony przestrzennie izomer *cis* tworzył się jedynie w reakcji fotochemicznej, a nie powstawał w reakcji termicznej. W punkcie fotostacjonarnym oprócz różnych ilości izomerów *cis* i *trans* produktu tricyklicznego obecny był substrat (ale jedynie w postaci izomeru *E,Z*, niezależnie od tego z jakiego izomeru jako substratu rozpoczynano proces fotochemicznej cyklizacji/izomeryzacji). Wskazywało to jasno na istnienie kilku jednoczesnych procesów, które po osiągnięciu dynamicznej równowagi prowadzą do stwierdzonej mieszaniny.

Mgr Tomasz Siodła zapostulował szereg ścieżek jednostkowych reakcji, skrupulatnie analizując konformacje substratów i zależności stereochemiczne w stanie przejściowym reakcji. Analizując sposób, w jaki realizowana jest zasada zachowania symetrii orbitali w układzie 6- $\pi$ -elektronowym wykazał, że w odróżnieniu od układu 4-ch elektronów  $\pi$  rolę gra nie tylko kierunek rotacji, ale też zmiany konformacyjne pierścienia 6-cioczłonowego. Stwierdził, że procesy biegnące poprzez dysrotację orbitali preferują struktury o symetrii płaszczyznowej (izomery *syn*), a proces konrotacyjny wymaga substratu o symetrii osiowej (*anti*).

Przy analizie konformacji produktu tricyklicznego stwierdzono wystąpienie w pierścieniu cykloheksadienu efektu analogicznego do efektu anomerycznego, który powoduje preferencję pozycji aksjalnej podstawników elektronoakceptorowych. Jest to czynnik, który ma wkład w wystąpienie skrętoselektywności.

Wnioski formułowane przez doktoranta poparte są bardzo szczegółową i rzetelną analizą wymodelowanych energii i sił oscylatora. Korespondują też z wynikami doświadczalnymi. Można mieć do nich pełne zaufanie. Mgr Siodła wybrał za temat swych badań obszar słabo poznany, stanowiący rozszerzenie uznanych i użytecznych reguł opisu reakcji elektrocyklicznych. Wykazał, że reguły te można stosować w przypadku związków bardziej skomplikowanych, w których nakładają się efekty elektronowe, steryczne i wynikające z symetrii orbitali. Wymaga to jedynie szczegółowej analizy współdziałania tych efektów. Z powodzeniem zastosował do tej analizy metody modelowania molekularnego i przekonująco wyjaśnił obserwowane fakty doświadczalne. Podejście to uznaję za bardzo cenne, nowatorskie i dające ważny wkład w rozwój metod badania reakcji elektrocyklicznych.

Oceniając techniczną stronę pracy, stwierdzam, że dysertacja napisana jest dobrym językiem, korektę przeprowadzono starannie i liczba błędów (tzw. „literówek”) jest znikoma. Mgr Siodła używa bardzo precyzyjnych sformułowań i starannie prowadzi wywód swoich tez. Widoczne jest, że przyświeca mu rzymska maksyma *sapienti sat*, gdyż bywa bardzo oszczędny w słowach. Zmusza to do niezwykle uważnej lektury, gdyż raz sformułowane stwierdzenia zwykle się nie powtarzają. Trudno z tego czynić zarzut, po prostu nie jest to tekst popularyzatorski.

Korekta, jak wspomniałem jest staranna, niemal nie widać „szwów” powstałych w wyniku używania funkcji „wytnij-wklej”, co obecnie często się spotyka i jest trudne do uniknięcia. Jedyne ślad przerabiania tekstu to dziwna pozycja odnośnika literaturowego nr 7 (własna, istotna dla wywodu praca autora), który pojawia się na str. 17-tej już po odnośnikach 9 i 10.

Mgr Siodła niemal całkowicie ustrzegł się wyrażen z zakresu żargonu laboratoryjnego, jedyny zarzut, jaki mogę postawić, to użycie wyrażenia „stężenie

zanika”, zamiast „...spada” lub „... maleje” (str. 49 i 66).

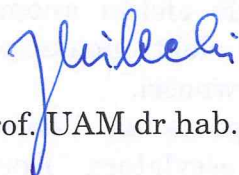
Uznanie budzi graficzna i edytorska strona pracy. Tabele są dobrze opisane i czytelne, a trudne zagadnienia stereochemiczne, zwłaszcza dotyczące ruchu orbitali są świetnie zilustrowane rysunkami. Dzięki pomysłowemu zastosowaniu różnokolorowych strzałek i znaczników autor osiągnął to, co na dobrą sprawę wymagałoby animacji lub krótkiego filmu (zresztą w jednym miejscu wyjaśnia koncepcję nanorotora za pomocą animacji, którą można pobrać na telefon komórkowy). Częstkowe wyniki pracy prezentowane były jako komunikaty (także na konferencjach międzynarodowych) i dwie publikacje w recenzowanych czasopismach, poddane więc zostały ocenie szerokiego środowiska naukowego.

Konkludując, stwierdzam, że moje uwagi krytyczne mają charakter porządkowy i nie dotyczą merytorycznych wyników pracy.

Uznaję, że recenzowana praca całkowicie spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie mgr Tomasza Siodły do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom zaprezentowanych badań i nowatorskość pracy wnoszę do Wysokiej Rady Wydziału Chemii UAM o rozważenie wyróżnienia pracy

Poznań, 29 grudnia 2012



Prof. UAM dr hab. Jan Milecki