



Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: 22 823 09 44
Fax: 22 822 59 96
E-mail: jjurczak@chem.uw.edu.pl

Profesor Janusz Jurczak
Członek rzeczywisty PAN



Instytut Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
Tel.: 22 343 23 30
Fax: 22 632 66 81
E-mail: jjurczak@icho.edu.pl

**RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ PANA MGR JACKA ŚCIEBURY, ZATYTUŁOWANEJ
„DYNAMICZNA INDUKCJA CHIRALNOŚCI W ZWIĄZKACH DI- I TRIFENYLOMETYLOWYCH”**

Chiralność jest nierozzerwalnie związana z chemią od 165 lat, kiedy Ludwik Pasteur przeprowadził swoje genialne doświadczenia, które posłużyły mu do równie genialnych uogólnień i do stworzenia systemu pojęciowego, obowiązującego do dziś w praktyce stereochemicznej. Wprawdzie Pasteur nie wprowadził terminu „chiralność” (uczynił to dopiero 50 lat później Lord Kelvin) ale rozwiązał kluczowe problemy stereochemiczne – odkrył izomerię optyczną, wyjaśnił skład racematu, a także dokonał pierwszego rozdzielenia racematu na enancjomery. Z oczywistych powodów, intensywny rozwój stereochemii rozpoczął się około 100 lat po tych epokowych odkryciach. Za milowe kamienie tego postępu uznać należy takie wydarzenia jak wprowadzenie metod syntezy asymetrycznej, sposobów wyznaczania konfiguracji absolutnej i określania czystości enancjomerycznej, czy powstanie chemii supramolekularnej. Ostatnio obserwujemy kolejny etap tego rozwoju, związany ze wspomaganiami klasycznych podejść badawczych metodami obliczeniowymi. W większości zarysowanych tematów obecny jest zespół naukowy kierowany przez Prof. Jacka Gawrońskiego, z którego wywodzi się Autor ocenianej pracy doktorskiej.

Mgr Jacek Ściebura postanowił zająć się problematyką transferu chiralności, będącej fundamentem syntezy asymetrycznej w obu podstawowych wariantach – enancjo- i diastereoselektywnym. Nadrzędnym celem Jego pracy było zbadanie niezwykle istotnego, dla stereochemicznej analizy przebiegu reakcji, zagadnienia w jaki sposób stabilny konfiguracyjnie atom węgla indukuje chiralność na konfiguracyjnie labilnych ugrupowaniach. Jako obiekty swych badań wybrał Autor chiralne O- oraz N-tritylowe i -benzhydrylowe pochodne alkoholi i amin, a za najlepsze narzędzie w tych badaniach uznał spektroskopię dichroizmu kołowego (CD) wspomaganą obliczeniami DFT.

Dysertacja skonstruowana jest na klasyczną modłę, a więc zawiera tzw. Wstęp, specyfikujący założenia i cel pracy, Część literaturową, Badania własne, Podsumowanie

i wnioski (najważniejsze osiągnięcia), Część doświadczalną (charakterystyka związków) oraz Literaturę cytowaną. Najważniejsza z tych części, Badania własne, poprzedzona jest krótkim (25 stron) opracowaniem literaturowym, przybliżającym czytelnikowi szereg cząstkowych elementów, istotnych z punktu widzenia zrozumienia dalszego wywodu. Ja osobiście wolę pisanie części literaturowej w postaci eseju poświęconego wybranemu ważnemu zagadnieniu, ściśle związanemu z głównym nurtem pracy doktorskiej, co pozwala ocenić zdolność Kandydata do formułowania wniosków i uogólnień, ale zdaję sobie sprawę, że wybór formy jest kwestią gustu.

Opis Badań własnych rozpoczyna Autor od wprowadzenia, w którym pokazuje i przekonująco uzasadnia przyjęty schemat postępowania. Po zakupieniu bądź zsyntezowaniu obiektów badań, Doktorant prowadził równoległe pomiary ich widm ECD oraz analizę konformacyjną sprzężoną z obliczaniem widm pojedynczych konformerów. W końcowym etapie procesu badawczego następowało porównanie widm zmierzonych z wynikami otrzymanymi ze zsumowania widm obliczonych dla pojedynczych konformerów danego związku. Prowadząc swe badania według powyższego schematu uzyskał szereg bardzo interesujących i cennych wyników, z których najważniejsze spróbuję wypunktować poniżej.

Na mnie osobiście największe wrażenie zrobiła precyzyjnie przeprowadzona analiza konformacyjna rodziny chiralnych pochodnych benzhydriolowych, co pozwoliło na oryginalny opis oddziaływań podstawnika zawierającego centrum stereogeniczne z pierścieniami aromatycznymi. Co więcej, doprowadziło to do bardzo interesującego powiązania helikalności fragmentu benzhydriolowego, występującej w dominujących konformacjach, z usytuowaniem centrum stereogenicznego nad jednym z pierścieni aromatycznych. Autor wykazał ponad wszelką wątpliwość, że prawidłowość ta występuje zarówno dla chiralnych eterów benzhydriolowych jak i dla benzhydrioloamin. Ponadto bardzo elegancko powiązał badania konformacyjne z rezultatami pomiarów widm ECD i sformułował interesujące wnioski diagnostyczne. W efekcie udało się udowodnić, że grupa benzhydriolowa przyjmuje, nawet w prostych związkach chiralnych, konformację helikalną, co dobrze koreluje ze spektroskopią CD, wspomaganą obliczeniami DFT.

Podobny *modus operandi* zastosował Doktorant w badaniach chiralnych eterów tritylowych oraz N-trityloamin, co doprowadziło Go do analogicznych wniosków jak w przypadku pochodnych benzhydriolowych. W trakcie prób syntezy N-trityloamin, Autor

zaobserwował ciekawy przykład podstawienia kationu tritylowego w jednym z pierścieni, co wykreowało nietypowy obiekt do badań konformacyjnych, wobec czego dotychczasowe systematyczne badania wysoce symetrycznych układów znalazły zastosowanie do bardziej złożonego obiektu, co również zostało uwieńczone powodzeniem.

Podsumowując moją ocenę warstwy merytorycznej analizowanej pracy doktorskiej, muszę z przyjemnością stwierdzić, że stanowi ona bardzo dobrze zaplanowaną i zrealizowaną dysertację o charakterze metodologicznym, dotyczącą niezwykle ważnego zagadnienia współczesnej stereochemii organicznej. Również od strony warsztatowej praca jest godna wysokiej oceny – techniki użyte do jej realizacji zostały doskonale dobrane i profesjonalnie zastosowane, wystawiając Autorowi jak najlepsze świadectwo. Jedyny poważniejszy mankament pracy, a właściwie jej prezentacji, wiąże się ze stereochemicznym aparatem pojęciowym w odniesieniu do obiektów badań. Otóż pojęcie chiralności odnosi się do całości obiektu, w omawianym przypadku cząsteczki, a nie jej fragmentu, w tym przypadku podstawnika zawierającego centrum stereogeniczne czy atomu węgla. Ta krytyczna uwaga nie obniża w istotny sposób mojej bardzo wysokiej oceny opiniowanej pracy i jej Autora, tym bardziej, że formalna strona rozprawy zasługuje na superlatywy. Dysertacja napisana jest prostym, komunikatywnym językiem, bez zbędnych, utrudniających lekturę ozdobników. Zarówno tekst jak i grafika charakteryzują się przejrzystością i skrupulatną korektą.

Biorąc pod uwagę całość powyższych wywodów, nie ulega dla mnie wątpliwości, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska stanowi ważki wkład do aktualnej i silnie rozwijanej dziedziny stereochemii organicznej – stereokontrolowanej syntezy organicznej, a w szczególności problematyki transferu chiralności. Można też stwierdzić, że Doktorant nie tylko doskonale opanował tajniki spektroskopii dichroizmu kołowego, ale równie swobodnie posługuje się zaawansowanymi technikami obliczeniowymi, niezbędnymi do uprawiania nowoczesnej analizy konformacyjnej. Wszystko to stanowi podstawę do stwierdzenia, że jest On dojrzałym, doskonale wykształconym chemikiem, rozumiejącym konieczność prowadzenia badań o charakterze interdyscyplinarnym i zdolnym do ich konsekwentnej realizacji. Warto w tym miejscu nadmienić, że część rozprawy została już opublikowana w renomowanych czasopismach naukowych: *Tetrahedron: Asymmetry*, *Chemistry a Eurpean Journal* oraz, co szczególnie godne podkreślenia, w *Angewandte Chemie International Edition*.

W konkluzji stwierdzam, że oceniana praca doktorska spełnia z nadmiarem warunki stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytułach Naukowych, co upoważnia mnie do skierowania wniosku do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie mgr Jacka Ścieburę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mając na względzie wyrażoną i udokumentowaną w niniejszej recenzji moją bardzo wysoką ocenę pracy doktorskiej mgr Jacka Ścieburey oraz Jego zasygnalizowany w tym przewodzie potencjał rozwojowy, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie.

Warszawa, 7 października 2013

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Janina Jurek', written in a cursive style.