



DEPARTMENT OF CHEMISTRY

UNIVERSITY OF WARSAW

L. Pasteura 1, 02093 Warsaw, POLAND

Prof. Dr hab. Dr h.c. Tadeusz Marek Krygowski

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Siodły pt.:
**„Stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji fluorowanych
pochodnych olefin”**

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr Tomasza Siodły dotyczy ważnego i klasycznego w chemii organicznej zagadnienia – wpływu podstawnika, w tym przypadku podstawnika fluorowego, na przebieg reakcji a dokładniej na stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji fluorowanych pochodnych olefin. Natomiast wybór reakcji dokonany przez doktoranta – ocena wpływu podstawników fluorowych na reakcje elektrocyklizacji – nawiązuje niewątpliwie do znanej i ważnej publikacji Prof. H. Koroniaka w J. Am. Chem. Soc. z 1987 r. gdzie wraz prof. W. R. Dolbierem i kolegami z Uniwersytetu w Gainesville i Uniwersytetu w Iowa City dokonali kluczowego rozpoznania czynników determinujących mechanizm. W ten kierunek badań wpisują się działania badawcze zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Struktura rozprawy doktorskiej jest tradycyjna, chociaż wyróżnia ją umieszczony przed wstępem wykaz stosowanych skrótów i symboli związków, co ułatwia dalszą lekturę rozprawy. Dwustronicowy wstęp przedstawia bardzo pobieżnie pola badawcze i metody, z którymi spotkamy się w rozprawie. Rozwinięcie tych zagadnień znajdujemy w części literaturowej (strony 13 – 36), gdzie skrótowo ale wystarczająco jasno przedstawiono reakcje elektrocyklizacji oraz fotoizomeryzację cis-trans, zagadnienia związane z chemią fluoru także w kontekście jego połączeń organicznych, ich syntezy oraz analizy związków fluoro-

organicznych. Kolejny akapit rozprawy – to krótkie omówienie stosowanych w rozprawie metod modelowania kwantowo chemicznego. Kolejnym fragmentem rozprawy jest dwustronicowe omówienie celu pracy. Jest to znakomita synteza zwięzłości i jasności wypowiedzi. Przedstawione tu są najważniejsze czynniki determinujące stereochemię procesów elektrocyklizacji:

- (i) reguła zachowania symetrii orbitali,
- (ii) efekt skrętoselektywności definiujący kierunek rotacji w zależności od rodzaju rotujących podstawników.

Dla zbadania wpływu podstawnika fluorowego na stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji fluorowanych pochodnych olefin Autor przewiduje zarówno syntezy stosownych układów jak i wykorzystanie metod modelowania molekularnego metodami DFT, sprzężonych z pomiarami, głównie spektroskopowymi.

Kolejny rozdział obejmuje wyniki badań i ich dyskusję. Autor podjął badania stereoselektywności reakcji elektrocyklizacji dla dwóch klasycznych układów 4π – oraz 6π – elektronowych, wybierając jako układy badane odpowiednio pochodną uracylu, (Z)-1,3-dimetylo-5-(perfluoropropenylo)uracyl, oraz pochodną fenantrenu, 9,10-bis(pentafluoropropenylo)fenantren. W obu układach występują w aktywnych dla rotacji fragmentach cząsteczek dwa podstawniki fluorowe, -F oraz -CF₃, które Autor określa (str. 40) odpowiednio, jako elektronodonorowy i jako elektroakceptorowy, co wydaje się być uproszczeniem. [warto zajrzeć do Chem. Rev. 1991, 91, 165-95, tab. V]

Już przy okazji fotoizomeryzacji 5- propenyłowych pochodnych uracylu pojawia się pytanie, czy zatłoczenie w konformacji 2X (str. 43, 44) nie jest czasem optymalne ze względu na możliwość oddziaływań C6H z grupą CF₃? Dalej Autor analizuje przebieg fotoizomeryzacji fluorowanych pochodnych 1,3-dimetylo-5-propenylo-uracyli według mechanizmu pericyklicznego oraz rodnikowego. Dzięki zastosowaniu odpowiednich metod modelowania kwantowo-chemicznego możliwy był energetyczny opis punktów fotostacjonarnych a także sformułowanie

elektrocyclicznych transformacji badanej pochodnej uracylu. Autor przy okazji tych badań zauważa teoretyczną (na razie) możliwość konstrukcji nanorotora, przedstawionego w jasny sposób na schemacie 14 (str. 46).

Następnym fragmentem rozprawy jest omówienie wyników badań dotyczących mechanizmu wolnorodnikowego fotodimeryzacji. Autor wskazuje na możliwość mechanizmu wolnorodnikowego, gdyż dwuwurodnik allilowo-metylenowy będący stanem przejściowym pomiędzy izomerami E i Z odpowiada lokalnemu minimum na powierzchni energii potencjalnej stanu wzbudzonego. Całość schematu fotodimeryzacji jest przedstawiona w jasny sposób na schemacie 21 (str. 56).

Stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji w układzie 6π -elektronowym jest przedmiotem badań dla modelowego połączenia, jakim jest zsyntezowany przez Autora 9,10-bis(pentafluoropropenylo)fenantren. Zastosowana tu metoda oparta na idei nukleofilowego ataku karboanionu na heksafluoropropen, (schemat 23 i nast. omyłkowo zapewne jest opatrzona odnośnikiem do znanej pozycji wydawniczej Prof. S. Paszyca „Podstawy fotochemii”) Metoda ta doprowadziła do uzyskania finalnego produktu. Podoba mi się sposób postępowania i interpretacja przebiegu tej reakcji wraz ze spektroskopową analizą (^{19}F NMR) grupy pentafluoropropenylowej. Warto zauważyć, że modelowe połączenie do badania stereoselektywności elektrocyklizacji w układzie 6π - elektronowym zawiera centralne wiązanie podwójne typu aromatycznego – jest więc z natury nieco dłuższe a dodatkowo jest fragmentem układu o skłonności do delokalizacji pi-elektronowej. Co więcej, wiązanie to mogłoby być modelowane przez podstawniki z pozycji 4, 5, co warto wziąć pod uwagę w dalszych badaniach. Z trzech konformacji (E,E; E,Z i Z,Z, możliwe jest otrzymanie dwóch układów zamkniętych (trans i cis). Na schemacie 28 Autor pokazuje możliwe drogi reakcji termicznego jak i fotochemicznego przebiegu procesu zamknięcia. W dalszym fragmencie pokazany jest mechanizm przemian prowadzących do otrzymania punktu stacjonarnego.

Kolejny fragment rozprawy dotyczy analizy konformacyjnej badanych układów w związku z możliwością rotacji wokół wiązań pojedynczych łączących łańcuchy propylenowe z pierścieniem fenantrenu. Jest to bardzo szczegółowa analiza oparta głównie o obliczane wartości ΔH° oraz dane spektroskopowe ^{19}F NMR. Jest to niezwykle wnikliwa analiza nie tylko ze względu na jej szczegółowość, ale także z uwagi na erudycyjne podejście to tego zagadnienia.

Następny fragment rozprawy dotyczy konfrontacji otrzymanych wyników z klasycznym podejściem jaki wynika z reguł zachowania symetrii orbitali. Autor wykazuje tu bardzo dobrą znajomość reguł Woodwarda – Hoffmanna, a otrzymane wyniki obliczeniowe zestawia z wynikającymi z tych reguł przebiegami reakcji, wskazując na niemożność niektórych rotacji wynikającą z odpychających oddziaływań atomów fluoru (np. schemat 40).

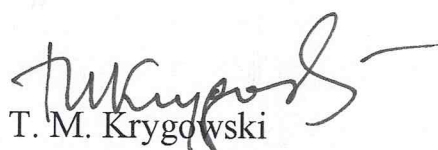
Ostatni fragment rozprawy omawia skomplikowane zagadnienia związane z skrętoselektywnością konrotacyjną i dysrotacyjną układu 6π elektronowego tj reakcji 9,10-bis(pentafluoropropenylo)fenantrenu. Podobnie jak i poprzednie analizy przedstawione w tej rozprawie, jest to bardzo szczegółowe opracowanie i bardzo dociekliwe podejście do problemu.

Rozprawa kończy się zwięzłym, ale klarownym podsumowaniem oraz częścią eksperymentalną przedstawiającą także szczegółowe dane dotyczące przeprowadzonej syntezy. Podany jest również komplet danych spektroskopowych (^1H NMR), ^{19}F NMR) a także EI-MS. Całość kończy spis literatury wykorzystanej w rozprawie.

Rozprawa zawiera nie tylko wielkie bogactwo danych, ale także wnikliwą ich analizę i dociekliwą interpretację. Autor swobodnie posługuje się metodami eksperymentalnymi jak i obliczeniowymi co w dzisiejszych czasach wydaje się być warunkiem *sine qua non* aby osiągnąć sukces w większości badań prowadzonych w chemii. Staranność z jaką została przygotowana rozprawa, wystawia Autorowi jednoznacznie wysokie świadectwo.

Reasumując z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Tomasza Siodły spełnia z dużym nadmiarem wszelkie wymagania ustawowe dla rozpraw doktorskich i wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, z uwagi na bardzo wysoki poziom opiniowanej rozprawy, bardzo szeroki zakres wykonanych badań a także kreatywność w ich interpretacji wnioskuję o nadanie mgr Tomaszowi Siodle stopnia doktora nauk chemicznych z wyróżnieniem.

Warszawa, 2013- 02- 29


T. M. Krygowski

