

dr hab. Piotr Jankowski, prof. UMK
Wydział Chemii
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń



Toruń, 15 marca 2023 r.

Recenzja osiągnięcia naukowego dr. Tomasza Siodły zatytułowanego „Kwantowo-chemiczne modele efektów podstawnikowych” oraz całokształtu dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Sylwetka naukowa i zawodowa Habilitanta

Przebieg kariery naukowej dr. Tomasza Siodły związany jest z Wydziałem Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. To tam, w roku 2008, ukończył studia magisterskie, a w 2013 obronił pracę doktorską zatytułowaną „Stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji fluorowanych pochodnych olefin”, której promotorem był prof. dr hab. Henryk Koroniak. Od 2014 roku zatrudniony jest na Wydziale Chemii UAM, w tym od 2017 roku na stanowisku adiunkta w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych.

W chwili składania materiałów habilitacyjnych dorobek publikacyjny dr. Tomasza Siodły obejmował 23 artykuły o sumie współczynników oddziaływania (IF) wynoszącej 94,899, co daje średnią wartość 4,126. Dla prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne sumaryczny IF wynosi 36,105, a średni 3,611. Całkowita liczba cytowań (bez autocytowań) wszystkich 23 prac wynosiła 207. Indeks Hirscha był równy 9. Wartości wskaźników naukometrycznych można uznać za dość typowe dla osób, które ubiegają się o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego

Jako osiągnięcie naukowe dr Tomasz Siodła przedstawił 10 ściśle powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych z lat 2014–2022. W dużej części opublikowane zostały

w czasopismach o ugruntowanej, znaczącej pozycji na rynku wydawnictw naukowych, np., *The Journal of Physical Chemistry A* i *The Journal of Organic Chemistry* (wydawanych przez ACS), czy *Physical Chemistry Chemical Physics* (RSC).

Prace zebrane w osiągnięciu habilitacyjnym dotyczą efektu podstawnikowego, koncepcji ważnej i szeroko stosowanej w chemii organicznej. Zazwyczaj charakteryzuje się go stałą Hammetta σ , wielkością empiryczną. Wartości σ różnią się nie tylko w zależności od rodzaju podstawnika, co jest oczywiste, ale także w zależności od jego pozycji w cząsteczce (*para*, *meta*). Całkowity efekt podstawnikowy dzieli się na część indukcyjną, σ_I , i rezonansową, σ_R . Zakłada się, że gdy podstawnik znajduje się w pozycji *meta*, to efekt podstawnikowy zdominowany jest przez składową indukcyjną, $\sigma_m = \sigma_I$. Z kolei stałą Hammetta dla podstawienia *para* można w przybliżeniu wyrazić jako sumę dwóch parametrów F i R , $\sigma_p = F + R$, z których pierwszy charakteryzuje składową indukcyjną, a drugi rezonansową. Habilitant w autoreferencie napisał, że stałe podstawnikowe, „jako parametry empiryczne, nie są uniwersalne i mają wady” oraz, że „empiryczne stałe podstawnikowe mają więc swoje ograniczenia”. Z tymi stwierdzeniami można się oczywiście zgodzić. Wraz z rozwojem chemii obliczeniowej pojawił się pomysł charakteryzowania efektu podstawnikowego poprzez wielkości korzystające z wyników obliczeń kwantowo-chemicznych. Nie można się jednak w pełni zgodzić z kolejnym stwierdzeniem Habilitanta, że „ograniczeń takich (jak metody empiryczne) nie mają metody chemii obliczeniowej”. Nie mają dokładnie takich samych, ale mają inne, charakterystyczne dla nich problemy, jak ograniczenia stosowanej metody obliczeń czy baz, które znacząco wpływają na wiarygodność wyników teoretycznych.

W pracach, przedstawionych przez dr. Tomasza Siodłę, rozważano szereg modeli szacowania efektu podstawnikowego, np., SESE (Substituent Effect Stabilization Energy), cSAR (charge of the Substituent Active Region), czy HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), żeby wymienić tylko te używane najczęściej. W dalszej części recenzji będę używał oznaczeń stosowanych w pracach, tzn. R jest tzw. *transmitterem* efektu podstawnikowego, Y jest podstawnikiem, zwanym *centrum reakcji*, który wraz z *transmitterem* stanowi *sondę molekularną*, R-Y, natomiast X oznacza podstawnik wywołujący badany efekt. Teoretyczne modele szacowania efektu podstawnikowego wymagają obliczenia różnych właściwości cząsteczek. Np., model SESE wymaga obliczenia energii dla X-R-Y, X-R, R-Y i R, aby skorzystać z modelu cSAR musimy znać efektywne ładunki atomów składających się na podstawnik X oraz ładunek węgla *ipso*, natomiast model HOMA wymaga znajomości długości odpowiednich wiązań C-C. W pracach z cyklu habilitacyjnego badane są nie tylko same modele, ale też sondy molekularne R-Y inne niż kwas benzo-

esowy użyty przez Hammetta, przy czym wymieniany jest zarówno transmitter R jak też grupa Y.

Uważam, że samo podjęcie tematu jest cenne, a systematyczna analiza wielu układów prowadzi do powstania bazy danych na ten temat. Ważny jest też aspekt kształtowania intuicji chemicznej w oparciu o obliczenia teoretyczne. Nawet jeśli obliczenia nie są zbyt dokładne, to dostarczają danych do rozważań na poziomie jakościowym i szukania odpowiedzi, jakie są np. mechanizmy efektu podstawnikowego.

Prace wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego przeszły proces recenzowania, niemniej omawiając je krótko chciałbym podzielić się uwagami, które dotyczą całego cyklu. Artykuł H1 przedstawia schemat badań powtarzany potem w kolejnych pracach. Wybierany jest transmitter R, w tym wypadku benzen lub fulwen, grupa centrum reakcji Y, F lub CF₃, oraz liczne podstawniki X. Wybierana jest też metoda używana następnie do obliczeń kwantowo-chemicznych. Ten ważny etap, również w kontekście wiarygodności otrzymanywnych wyników, jest niestety słabo opisany. Ostatecznie w pracy H1 wybrano do zasadniczych obliczeń funkcjonał M06 i bazę cc-pVDZ. W kilku przypadkach korelacja wartości parametru SESE ze stałymi Hammetta jest bardzo słaba (np. rys. 11 i S1) i w przekroju wszystkich wyników wydaje się być gorsza od analogicznych korelacji dla metod cSAR oraz „długości wiązań” (*p*EDA i *s*EDA nie wymieniam, gdyż odpowiednie obliczenia zostały wykonane przez prof. Wojciecha Ozimińskiego). Słabsza korelacja metody SESE została przez autorów zauważona i skomentowana, ale został zupełnie pominięty problem dokładności energii wykorzystywanych do wyznaczania parametrów SESE. Z tabel w SI (Supporting Information) wynika, że wartości te są w wielu przypadkach małe, rzędu potencjalnego błędu metody M06/cc-pVDZ. W późniejszych pracach stosowano inny funkcjonał (B3LYP) i inne bazy (6-311++G(d,p)), ale milczenie na temat dokładności obliczeń energii trwało. Dopiero w pracach H9 i H10 problem ten został poruszony. Stwierdzono, że obliczenia mają dokładność 0.5-1 kcal/mol, powołując się na pracę T. Schwabe i S. Grimme w *Accounts of Chemical Research*. Jednak w pracy tej napisano „*The typical target accuracy is about 0.5-1 kcal/mol for chemical reaction ...*”, więc nie oznacza to, że dla układów analizowanych w pracach H1-H10 wymienionymi metodami błąd rzeczywiście nie przekracza 1 kcal/mol. Oczywiście, trudno przeprowadzić analizę dokładności dla wszystkich rozważanych układów, których są pewnie setki, ale dla kilku wybranych, np. takich, które wyraźnie „psują” korelacje, można byłoby pokusić się o obliczenia SESE z lepszym funkcjonałem i bazą. Nawet obliczenia dla jednej geometrii, z pominięciem optymalizacji, mogłyby rzucić trochę światła na problem dokładności obliczeń. Dla większości rozważanych układów z jednym pierścieniem obliczenia dla jednej geometrii na poziomie

B3LYP/6-311++G(d,p) na jednym procesorze trwają prawdopodobnie kilka minut, więc zrobienie bardziej zaawansowanych obliczeń nie powinno stanowić problemu. Poziom obliczeń kwantowo-chemicznych może nie być aż tak istotny dla innych rozważanych metod szacowania efektu podstawnikowego, bo np. długości wiązań (model HOMA) czy rozkład ładunków (model cSAR) mogą być mniej czułe na efekty ograniczonej bazy. Dla mnie ciekawym wynikiem pracy H1, potwierdzonym potem w szeregu kolejnych prac, jest wysoka skuteczność modelu cSAR, stosunkowo prostego, a jednocześnie wydającego się wiarygodniejszym niż model SESE.

Bardzo ważnym aspektem prac dr. Tomasza Siodły są relacje pomiędzy rozważaniami teoretycznymi i danymi eksperymentalnymi. Pierwszym testem poprawności każdego z rozważanych modeli teoretycznych efektu podstawnikowego jest sprawdzenie ich korelacji z empirycznymi wartościami stałych podstawnikowych, zaczerpniętych zazwyczaj z pracy Hanscha i współpracowników (Chem. Rev. 91, 165 (1991)). Jest to zgodne z regułami sztuki, gdyż badania teoretyczne muszą być konfrontowane z eksperymentem. Niestety, w żadnej z prac nie znalazłem wzmianki o tym, jaka jest dokładność używanych stałych empirycznych. Dla chemików, którzy wykorzystują te stałe do projektowania nowych reakcji, dokładność tych danych nie jest może kluczowa, ale jeśli traktujemy je jako punkt odniesienia dla obliczeń teoretycznych, to może warto byłoby, przynajmniej dla najczęściej używanych podstawników, sięgnąć do prac źródłowych i znaleźć informację o dokładności stałych empirycznych. Być może ich niepewności są niskie i nie wpływają na proces walidacji metod teoretycznych, ale przydałaby się taka analiza i stosowna deklaracja ze strony autorów.

Powrócę do przeglądu prac z cyklu habilitacyjnego. W pracy H2 stwierdzono, między innymi, istotnie większą wrażliwość pierścienia aniliny na podstawienia w pozycji *para* niż *meta*. W pracach H3 i H4 porównywano efekty podstawnikowe w analogicznych układach olefinowych i aromatycznych, starając się znaleźć wytłumaczenie różnic dyskutując np. delokalizację π -elektronową. Z kolei w pracy H5 badano pochodne bicyklooktanu i benzenu, układy z transmitterami o bardzo różnym charakterze, różniącymi się balansem pomiędzy składowymi indukcyjną i rezonansową. Pochodne bicyklooktanu rozważane były także w pracy H6. Wykorzystując fakt, że w tym przypadku efekt podstawnikowy ma charakter indukcyjny dyskutowano między innymi mechanizmy efektu indukcyjnego określane jako „przez wiązania” i „przez pole elektrostatyczne”. Uważam, że uznanie tego drugiego mechanizmu jako zaniedbywalnego tylko na podstawie zgrubnej analizy wielkości momentów dipolowych grup CH₂ i CH nie jest wystarczające. Należałoby sięgnąć dalej i skomentować wartości momentów kwadrupolowych, bo przy niewielkich odległościach dzielących

te grupy oddziaływanie kwadrupol-kwadrupol może być potencjalnie istotne.

Praca H8 jest pierwszą z rozważanego cyklu, w której dyskutowany jest wpływ rozpuszczalnika (wody) na efekt podstawnikowy dla dyskutowanych wcześniej układów z trzema transponderami o różnych charakterystykach. Wyniki otrzymane w obecności rozpuszczalnika i bez niego porównano do stałych Hammetta. Dla mnie najważniejsze było wykazanie, że w obu przypadkach korelacje z wynikami empirycznymi są podobne, chociaż porównanie współczynników regresji liniowej wskazuje na to, że efekty podstawnikowe są wzmacnione w obecności rozpuszczalnika.

Prace H9 i H10 łączy chęć zmiany czułości sondy molekularnej w modelu SESE w taki sposób, aby zwiększyć stosunek efektu energetycznego do błędu popełnianego przy jego wyznaczeniu. Używając terminologii doświadczalnej można byłoby to nazwać zwiększeniem stosunku sygnału do szumu. Efekt ten próbowano, z sukcesem, uzyskać na dwa sposoby: zwiększając liczbę podstawionych grup Y w sondzie molekularnej z jednej do trzech (praca H9), oraz dodatkowo zwiększając liczbę pierścieni w transponderze (praca H10). Pomysł uważam za ciekawy i rzeczywiście wydaje się, że takie rozwiązanie może być skuteczne. Rola recenzenta zobowiązuje mnie jednak do zauważenia, że założenie takich samych niepewności obliczeń dla standardowej sondy molekularnej oraz rozbudowanej według przepisów z prac H9 i H10 jest dość optymistyczne. Na przykład, grupa fenylova z jednym podstawnikiem CF_3 zawiera 10 atomów „ciężkich”, ale dodanie dwóch kolejnych podstawników CF_3 oznacza też dodanie 8 atomów „ciężkich”, więc błąd obliczania wartości SESE też może wzrosnąć. Na szczęście, gdyby wzrost niepewności był proporcjonalny do liczby tych atomów, to ciągle zaobserwowany trzykrotny wzrost czułości prowadzi do efektu netto wzrostu sygnału do szumu przy zwiększeniu liczby podstawników CF_3 .

Reasumując tę część, uważam, że pomimo pewnych mankamentów, o których napisałem, zaprezentowany cykl prac stanowi istotny wkład w teoretyczne badanie efektów podstawnikowych.

Pozostaje jeszcze do rozstrzygnięcia dość delikatna kwestia, czy udział Habilitanta w powstawaniu ocenianych prac był na tyle znaczący, że można uznać ten cykl za Jego osiągnięcie naukowe. Wszystkie artykuły są wieloautorskie: trzy prace mają po troje autorów, kolejne trzy – czworo, jedna praca pięcioro, a trzy następne prace mają po siedmiu autorów. Jednocześnie w żadnym z tych artykułów nie ma wkładu doświadczalnego, co oznacza, że wszyscy autorzy uczestniczyli w pracach teoretycznych. Dr Tomasz Siodła jest pierwszym i korespondencyjnym autorem w trzech z tych prac (H1, H3, H9) oraz autorem korespondencyjnym w przypadku pracy H10. W każdej z pozostałych sześciu prac (H2, H4 – H7 i H8), jest dwoje autorów korespondencyjnych, ale żadnym z nich nie jest Habilitant.

W przypadku tych prac znamieną jest stała obecność doświadczonych profesorów. Ich pozycja na listach autorów, rola autorów korespondencyjnych oraz oświadczenia sugerują, że to głównie oni decydowali o kształcie prac, a Habilitant wdrażał ich pomysły. Pragnę zwrócić uwagę, że w przypadku pracy H1 sytuacja jest odmienna, bo co prawda, zgodnie z oświadczeniem, pomysł badań pochodzi od prof. Tadeusza Krygowskiego, ale znaczący wkład dr. Siodły został uhonorowany pozycją na liście autorów oraz mianem autora korespondencyjnego. Ostatecznie skłaniam się do opinii, że przedstawiony cykl prac można uznać za osiągnięcie Habilitanta. Szczególnie artykuły H9 i H10 świadczą o samodzielności naukowej Habilitanta.

Ocena współpracy naukowej

Habilitantowi udało się uzyskać stypendium z rodzimego Uniwersytetu na dwumiesięczny staż na Sorbonie, który zaowocował wspólną publikacją z gospodarzem pobytu i afiliacją z tego uniwersytetu. W ten sposób dr Tomasz Siodła wypełnił ustawowe, mało precyzyjne, wymaganie o aktywności naukowej na więcej niż jednej uczelni. Muszę niestety stwierdzić, że kryterium to jest spełnione w stopniu minimalnym. Problemem nie jest zresztą brak dłuższych staży zagranicznych Habilitanta, np. typu *postdoc*, ale ogólnie dość rachityczna współpraca międzynarodowa. Różne powody, np. rodzinne, osobowościowe, czy finansowe, ograniczają czasem możliwości dłuższych wyjazdów, ale w dzisiejszych czasach można prowadzić ożywioną współpracę międzynarodową bez konieczności pobytu w innych ośrodkach. Takiej aktywności w działaniach Habilitanta nie widać. Trzeba jednak zauważyć, że dr Tomasz Siodła prowadzi dość szeroką współpracę z naukowcami z różnych placówek w Polsce.

Ocena dorobku organizacyjnego, dydaktycznego i popularyzatorskiego

Dr Tomasz Siodła nie wykazał się skutecznością w pozyskiwaniu środków na badania ze źródeł zewnętrznych. Brał jedynie udział w realizacji grantu kierowanego przez prof. Halinę Szatyłowicz oraz prof. Tadeusza M. Krygowskiego. Habilitant skorzystał też z dwóch grantów obliczeniowych z ICM UW. Zatem sfera organizacji środków na działalność naukową prezentuje się nad wyraz skromnie.

Po uzyskaniu stopnia doktora Habilitant miał dwie konferencyjne prezentacje ustne, w tym jedną na mającym status konferencji międzynarodowej „XXI Forum Zeolitym”. Poza tym trzykrotnie prezentował plakaty, w tym dwukrotnie na konferencjach międzynarodowych w Przesiece. Dr. Siodła poinformował też o licznych wystąpieniach seminaryjnych, w tym dwóch na zaproszenie. Wszystkie aktywności konferencyjne, również te przed

doktoratem, miały miejsce w Polsce. Jestem przeciwnikiem turystyki naukowej, ale jeśli uważamy, że nasze osiągnięcia naukowe są znaczące, to warto raz na jakiś czas przedstawić je również innej grupie odbiorców, niż ta, która odwiedza konferencje w Polsce.

Działalność dydaktyczna jest dość typowa dla osoby zatrudnionej na Wydziale Chemii dużej uczelni, tzn. gros prowadzonych zajęć to laboratoria różnego typu. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku dwóch pracowni dr Siodła pełnił funkcję ich kierownika. Był promotorem tylko jednej pracy licencjackiej, co jest wynikiem dość skromnym, ale wobec kurczącej się liczby studentów pozyskanie dyplomanta bywa trudne. Na podkreślenie zasługuje jednak to, że był promotorem pomocniczym aż trzech doktoratów, więc posiada doświadczenie w indywidualnej pracy ze studentami. Brał też aktywny udział w działalności popularyzującej chemię wśród uczniów szkół średnich. Zdolności organizacyjne Habilitanta zostały wykorzystane w pracach komitetów organizacyjnych kilku konferencji. Wobec powyższego, działalność dydaktyczną i organizacyjną Habilitanta można uznać za odpowiednią do zajmowanego stanowiska.

Podsumowanie

Stwierdzam, że przedstawione do recenzji osiągnięcie naukowe oraz całokształt aktywności naukowej dr. Tomasza Siodły spełniają w stopniu dostatecznym ustawowe wymagania stawiane wnioskowi o stopień naukowy doktora habilitowanego. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie Pana dr. Tomasza Siodłę do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Piotr Jankowski