

Dr hab. Dariusz Wojciech Szczepanik  
Zakład Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego,  
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland.  
tel.: +48 12 686 23 90, kom.: +48 533 583 131  
e-mail: [dariusz.szczepanik@uj.edu.pl](mailto:dariusz.szczepanik@uj.edu.pl)

Kraków, 10.03.2023

## RECENZJA

osiągnięcia habilitacyjnego dr. Tomasza Siodły pt.

„*Kwantowo-chemiczne modele efektów podstawnikowych*”

oraz ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego Habilitanta

w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

### I. Informacje ogólne o Kandydacie

Pan dr Tomasz Siodła pracuje na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu od 2017 r. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2013 r. broniąc rozprawy pt. „*Stereoselektywność reakcji elektrocyklizacji fluorowanych pochodnych olefin*” pod opieką naukową prof. dra hab. Henryka Koroniaka. Rozprawa została wyróżniona nagrodą Sigma-Aldrich i Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie chemii organicznej w 2013 r. Od 2015 r. dr Siodła pracował na swoim macierzystym wydziale UAM najpierw jako adiunkt w Zakładzie Katalizy Heterogenicznej (jako stażysta poddoktorski zatrudniony w projekcie NCN), a następnie od 2017 r. jako adiunkt w Zakładzie Syntezy i Struktury Związków Organicznych. W 2015 roku spędził niepełna dwa miesiące w grupie profesora Tielensa w Kolegium Francuskim w ramach stypendium finansowanego z Europejskiego Funduszu Społecznego. Wizyta ta, choć dość krótka, zaowocowała wspólnym artykułem opublikowanym w bardzo dobrym czasopiśmie *Microporous and Mesoporous Materials* (IF: 5.876, praca P13), w którym rola dra Siodły (będącego zaraz pierwszym i jednym z dwóch korespondujących autorów) była kluczowa i polegała na teoretycznym modelowaniu aktywności katalitycznej tlenku cynku osadzonego na mezoporowatej krzemionce. Na szczególne uznanie zasługuje współpraca z Prof. Tadeuszem M. Krygowskim – światowej sławy ekspertem w zakresie aromatyczności chemicznej (laureatem m.in. Nagrody FNP), z którym Habilitant w latach 2014–2018 opublikował w sumie 8 prac – wszystkie one weszły w skład cyklu publikacji stanowiącego osiągnięcie habilitacyjne. We wszystkich pracach wkład Habilitanta był istotny, a niekiedy kluczowy – w 4 z nich dr Siodła występuje jako autor korespondujący, a w 3 jest pierwszym autorem. Po zapoznaniu się z opisem przygotowanym przez dra Siodłę oraz z deklaracjami pozostałych współautorów, stwierdzam, że udział intelektualny i wykonawczy Habilitanta w publikacjach składających się na rozprawę habilitacyjną jest wiodący i spełnia wymogi formalne stawiane przez ustawę.

## II. Ocena merytoryczna osiągnięcia naukowego

Podstawą osiągnięcia naukowego pt. „Kwantowo-chemiczne modele efektów podstawnikowych” jest cykl 10 artykułów naukowych (H1-H10) opublikowanych w latach 2014–2022 w recenzowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej o łącznym IF = 36.105 (średni IF = 3,61) oraz punktami MNiSW = 900 na rok 2021. Prace te stanowią zwartą dokumentację studiów nad nowatorskim podejściem do wyznaczania stałych podstawnikowych z wykorzystaniem zaawansowanych narzędzi chemii obliczeniowej, a w szczególności kwantowo-chemicznych modeli stanowiących alternatywę dla empirycznych stałych typu Hammetta. Podejście takie eliminuje szereg ograniczeń i wad jakimi obarczone są czysto empiryczne stałe podstawnikowe, wliczając w to wysoką specyficzność i małą uniwersalność (nie wszystkie pochodne rozpuszczają się w wodzie, a wartości stałych silnie zależą od rodzaju rozpuszczalnika), a także fakt, że już sama synteza niektórych pochodnych niezbędnych do wyznaczenia empirycznych stałych może być wręcz niemożliwa. Obliczenia kwantowo-chemiczne mogą w tym kontekście stanowić niezastąpione narzędzie do wyznaczania teoretycznych parametrów stałych podstawnikowych. Do teoretycznego modelowania efektu podstawnikowego Habilitant wykorzystał w pracach H1-H10 szereg deskryptorów ilościowych, takich jak SESE (*Substituent Effect Stabilization Energy*), cSAR (*Charge of the Substituent Active Region*), CFI (*Charge Flow index*), HOMA (*Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*), NICS (*Nucleus Independent Chemical Shift*), pEDA i sEDA (*pi-* oraz *sigma-Electron Donor Acceptor*), a także parametr geometryczny zwany *piramidalnością grupy aminowej* oraz przesunięcie chemiczne.

W pracy H1 wspomniane wyżej deskryptory dr Siodła wykorzystał do zbadania, jaki wpływ mają rozmaite podstawniki na właściwości podstawnika fluorkowego oraz grupy trifluorometylowej przyłączonych do pierścienia aromatycznego lub wiązania podwójnego. Jednym z najważniejszych efektów tej pracy jest opracowanie tzw. modelu homodesmotycznego dla obliczeń SESE, dla którego współczynnik korelacji liniowej ze stałymi Hammetta wyznaczonymi empirycznie wyniósł  $R^2=0.99$ . Inna, również ciekawa sonda efektu podstawnikowego zaproponowana przez Habilitanta w pracy H1 opiera się na tzw. modelu geometrycznym, w którym bada się korelację pomiędzy długościami wiązań C-F i C-CF<sub>3</sub> a stałymi Hammetta podstawników X- w pozycji *para*. Znaleziona tą metodą przeciwstawne trendy dr Siodła wyjaśnił w bardzo elegancki sposób analizując udziały granicznych form rezonansowych (dla C-F) oraz oddziaływaniem elektrostatycznym (dla CF<sub>3</sub>). Co więcej, badanie w ramach pracy H9 efektów wielopodstawnikowych w sondach molekularnych typu X-R-F<sub>3</sub>, pozwoliło z bardzo dobrą dokładnością wyznaczyć również stałą indukcyjną efektu podstawnikowego. W pracy H2 w rolę kwantowo-chemicznej sondy efektu podstawnikowego wcieliły się *p-* i *m-* pochodne aniliny. Dzięki wykorzystaniu zróżnicowanych deskryptorów opisujących efekty elektronowe zarówno w podstawnikach jak i w pierścieniu aromatycznym, udało się Habilitantowi zidentyfikować cztery rodzaje oddziaływań pomiędzy podstawnikami (-X), sondą (-NH<sub>2</sub>), i transmitterem (tj. pierścieniem aromatycznym). Z kolei, przez porównanie wartości

cSAR(X) dla cząsteczek p-X-aniliny, m-X-aniliny oraz X-benzenu udało się dr. Siodle potwierdzić istnienie tzw. odwrotnego efektu podstawnikowego. Do bardzo ciekawych wniosków doprowadziły z kolei badania porównawcze efektu podstawnikowego w niearomatycznym 1,3-cykloheksadienie oraz benzenie, w oparciu o indeksy cSAR(X), SESE i HOMA. Mianowicie, w pracach H3 i H4 Habilitant wykazał, że wpływ efektu podstawienia na delokalizację elektronową w układzie olefinowym jest znacząco większy niż ten obserwowany w układzie aromatycznym. Bardzo ciekawym wnioskiem jest również to, że wpływ podstawienia na delokalizację elektronową w układzie olefinowym (gdzie delokalizacja rośnie) jest odwrotny niż w układzie aromatycznym (gdzie delokalizacja maleje). W pracach H5 i H6 porównano ze sobą efekty podstawnikowe występujące w cząsteczkach benzenu i bicyklo[2.2.2]oktanu celem wyodrębnienia składowych rezonansowej i indukcyjnej efektu podstawnikowego z wykorzystaniem otrzymanych metodami chemii obliczeniowej parametrów SESE oraz cSAR. Uzyskane wyniki potwierdziły klasyczną koncepcję dwu-komponentowej natury efektów podstawnikowych, na którą składają się efekty rezonansowej i indukcyjne. Obliczone wartości SESE okazały się bardzo dobrze korelować z empirycznie wyznaczonymi stałymi Hammetta, a wartości różnicowe SESE pomiędzy układem aromatycznym i alifatycznym dobrze korelowały z ich empirycznymi komponentami rezonansowymi. Ponadto, wykazano, że w układzie alifatycznym efekt podstawnikowy jest niemal dwukrotnie mniejszy niż w układzie aromatycznym. W końcu, w pracy H8 badano efekt podstawnikowy zarówno w aromatycznych jak i olefinicznych i alifatycznych układach, głównie pod kątem oceny wpływu rozpuszczalnika (modelowanego metodą PCM, *polarizable continuum model*). Ostatnia praca w cyklu habilitacyjnym (H10) prezentuje niezwykle ciekawe wyniki badań efektu wielo-podstawnikowego w układach z sondą trifluorometylową oraz cząsteczką naftalenu w roli transmitera. Dr Siodła wykazał m.in., że  $\beta$ -podstawione pochodne naftalenu dość dobrze „naśladują” efekty podstawnikowe w pierścieniu benzenu oraz, że czułość molekularnych sond efektu podstawnikowego typu X-R(-CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> rośnie wraz z liczbą podstawników sondujących *n* niezależnie od rodzaju transmitera R (benzenu czy naftalenu). Dla *n*=5 struktura  $\beta$ -podstawionego naftalenu okazała się najbardziej czułym kwantowo-chemicznym modelem efektu podstawnikowego opisanym w literaturze.

Podsumowując, w mojej ocenie wysoka wartość poznawcza wyników naukowych uzyskanych i opisanych w pracach H1-10 nie podlega dyskusji, podobnie jak wiodący wkład Habilitanta w zaplanowanie i koordynowanie większości badań, wyciągnięcie wniosków i przedstawienie ich naszej społeczności w postaci publikacji naukowych w bardzo dobrych branżowych czasopismach. Pozostając pod dużym wrażeniem przedstawionego mi do oceny cyklu prac H1-10, nie mam żadnych wątpliwości, że nadanie Panu Dr. Tomaszowi Siodle stopnia doktora habilitowanego jest w pełni uzasadnione.

### III. Ocena naukowej działalności Habilitanta

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk chemicznych Habilitant opublikował 2 prace wieloautorskie poświęcone zjawisku fotoizomeryzacji. Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych, dr Siodła opublikował w sumie 22 prace, z czego 10 artykułów weszło w skład cyklu habilitacyjnego. Zgodnie z danymi z bazy *Web of Science*, wszystkie te prace były jak dotąd cytowane 236 razy (H-indeks = 8), natomiast liczba cytowań artykułów składających się na cykl habilitacyjnych wynosi 179 (155 bez autocytowań). Oznacza to, że każda praca z cyklu była cytowana średnio 18 razy, co jest wynikiem bardzo dobrym, szczególnie w kontekście średniej liczby cytowań pozostałych prac Habilitanta, która wynosi 4. Publikacje H1-H10 stanowią zatem ważną (jeśli nie najważniejszą) składową dorobku publikacyjnego dr. Siodły. Ich wysoka jakość przykrywa pewne niedostatki jego działalności naukowej, jak niewielka mobilność naukowa czy brak wystąpień ustnych na konferencjach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Mała aktywność na tym polu dziwi szczególnie, gdyż dr Siodła posiada rzadką umiejętność do prezentowania trudnych zagadnień w niezwykle prosty i obrazowy sposób, czego dowodem są przepiękne abstrakty graficzne jego autorstwa. Dr Siodła powinien również w przyszłości zintensyfikować swoje starania w pozyskiwaniu środków na finansowanie własnych badań, gdyż jak dotąd, pomimo udziału w kilku projektach badawczych w roli wykonawcy (w tym 2 projektach NCN) oraz realizacji grantów obliczeniowych, Habilitant nie kierował żadnym projektem naukowym. W moim odczuciu, jednak, dorobek publikacyjny dra Siodły, ze względu na wysoką jakość i spójność tematyczną, jest wystarczający do nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego. Habilitant jest samodzielnym naukowcem z rozwiniętym warsztatem badawczym i realizującym tematykę umożliwiającą kontynuowanie badań po uzyskaniu stopnia doktora habilitowanego.

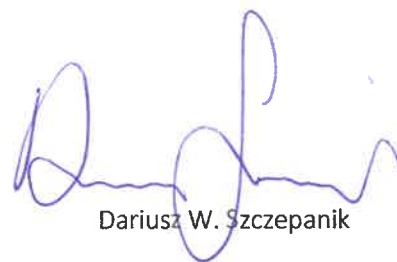
### IV. Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Dr Siodła prowadził różnorodne zajęcia dydaktyczne na Wydziale Chemii UAM, w tym ćwiczenia z „Podstaw chemii organicznej”, oraz zajęcia laboratoryjne w ramach kursów „Podstawy chemii organicznej”, „Chemia organiczna”, „Biochemia z elementami biologii”, „Nowoczesne metody preparatyki organicznej”, „Synteza organiczna”, „Fizykochemiczne podstawy życia”, „Chemia nukleozydów i nukleotydów”, oraz Podstawy chemii produktów naturalnych”. Dr Siodła pełnił funkcję kierownika zajęć laboratoryjnych w ramach kursu „Synteza Organiczna” oraz „Podstawy Chemii Organicznej” (na kierunku chemia aplikacyjna). Dodatkowo, przeprowadził warsztaty popularno-naukowe dla uczniów szkół średnich. Dr Siodła był jak dotąd promotorem jednej pracy licencjackiej oraz pełnił funkcję promotora pomocniczego w sumie w trzech przewodach doktorskich. Uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego umożliwi mu stworzenie własnego zespołu co ułatwi przyciągnięcie do współpracy studentów-magistrantów i doktorantów.



#### **V. Wniosek końcowy**

Biorąc pod uwagę przedstawione do oceny osiągnięcie naukowe w postaci cyklu publikacji, a także dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny, oraz współpracę naukową (w tym międzynarodową) Pana dr. Tomasza Siodły w związku z postępowaniem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, stwierdzam, że przedstawiony mi do oceny zbiór 10 artykułów stanowi osiągnięcie naukowe i stanowi twórczy, znaczny i ciekawy wkład w rozwój dyscypliny. W mojej ocenie, przedstawiony w wniosku materiał spełnia wymogi ustawowe i uzasadnia nadanie Panu dr. Tomaszowi Siodle stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych [ art. 219 ust. 1 pkt. 2 oraz pkt. 3 ustawy z dn. 20.07.2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (DZ. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.) ].



Dariusz W. Szczepanik

