

## **Autoreferat**

*Efekty steryczne i słabe oddziaływania drugiego rzędu w  
asocjacji związków heterocyklicznych*

*Dr inż. Borys Ośmiałowski*

*Katedra Chemii Organicznej, Wydział Technologii i Inżynierii  
Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy*

*Bydgoszcz, 2012*

## Spis treści

<b>1 Dane osobowe</b> .....	<b>3</b>
1.1 Imię i nazwisko.....	3
1.2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	3
1.3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu.....	3
1.4 Liczbowe zestawienie dorobku.....	3
<b>2 Omówienie najważniejszych osiągnięć naukowych</b> .....	<b>4</b>
2.1 Spis publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe.....	4
2.2 Wstęp dotyczący tematyki badawczej.....	6
2.3 Zwięzłe omówienie wyników z zamieszczonych w publikacjach dotyczących osiągnięcia naukowego.....	8
<b>3 Pozostałe publikacje i osiągnięcia</b> .....	<b>23</b>
3.1 Publikacje dodatkowe.....	23
3.2 Nagrody i wyróżnienia.....	25
3.3 Odbyte staże, wygłoszone wykłady.....	26
3.4 Udział w projektach naukowych.....	27
3.5 Inna działalność związana z pracą naukowo-dydaktyczną.....	28
3.6 Członkostwo w organizacjach naukowych.....	28

## 1 Dane osobowe

### 1.1 Imię i nazwisko

Borys Ośmiałowski

### 1.2 Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Pracę magisterską wykonałem pod opieką prof. dr hab. Ryszarda Gawineckiego. Dotyczyła ona syntezy nowych sond spektroskopowych opartych o kwas *p*-aminocynamonowy. Technikami badawczymi były spektroskopia NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ), spektroskopia absorpcyjna oraz metody oparte na spektroskopii emisyjnej (badałem fluorescencję związków rozpuszczalnikach o różnej polarności oraz w różnych temperaturach). Stąd posiadam doświadczenie w prowadzeniu takich pomiarów.

Rozprawa doktorska: *Tautomeria 2-fenacylopirydyn: wpływ podstawnika i temperatury na równowagę przeniesienia protonu*, promotor: prof. dr hab. Ryszard Gawinecki, Wydział Chemii Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu (2003.04.09). W pracy doktorskiej badałem równowagi tautomeryczne tak za pomocą metod eksperymentalnych (NMR, UV-vis, IR) jak i teoretycznych (DFT). Praca dotyczyła 2-fenacylopirydyn i ich benzologów (wpływ benzoannulacji na tautomerię okazał się znaczny) podstawionych w pierścieniu części benzoilowej. Pomiary NMR w różnych temperaturach pozwoliły na wyznaczenie różnicy energetycznej między tautomerami, zaś porównanie danych NMR dla mieszanin tautomerycznych ze związkami, gdzie tautomeria nie może zachodzić (tzw. *fixed tautomers*) pozwoliła na jednoznaczną identyfikację odpowiednich form.

### 1.3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy (poprzednia nazwa Akademia Techniczno-Rolnicza) im. J.J. Śniadeckich w Bydgoszczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Asystent 1997-2003 (Katedra Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych, Zakład Chemii Organicznej)

Adiunkt 2003- obecnie (Katedra Chemii Organicznej)

### 1.4 Liczbowe zestawienie dorobku

Pełna lista prac (58) łącznie z pracami opublikowanymi przed (18) i po obronie pracy doktorskiej (40) są dostępne na stronie <http://kcho.utp.edu.pl/BO>. Łączna liczba cytowań moich prac (wg. Web of Knowledge na dzień 2012.04.24) wynosi 512 (bez autocytowań 380), indeks  $h = 12$ , liczba publikacji cytujących moje prace (bez autocytowań) to 323. Sumaryczny *Impact Factor* publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe wynosi 24.61.

## 2 Omówienie najważniejszych osiągnięć naukowych

### 2.1 Spis publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

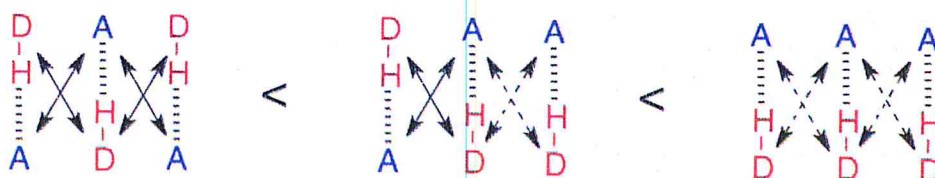
- H1.B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, E. Sievanen, R. Kauppinen, B. Behera, *Secondary interactions as driving force in heterocomplex formation of 2,7-disubstituted 1,8-naphthyridines: Quantum chemical, NMR and mass spectral investigations*, J. Mol. Struct. (2009) **931**, 60-67, **IF=1.599**
- H2.B. Ośmiałowski, *Systematic investigation of 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine dimerization – secondary interactions and tautomeric preferences calculations* J. Mol. Struct. THEOCHEM (2009) **908**, 92-101, **IF=1.216**
- H3.B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, R. Gawinecki, R. Kaupinen, J. Koivukorpi, A. Valkonen, *NMR and quantum chemical studies on association of 2,6-bis(acylamino)pyridines with selected imides and 2,2'-dipyridylamine*, Struct. Chem. (2010) **21**, 1061-1067, **IF=1.727**
- H4.B. Ośmiałowski, E. Kolehamainen, R. Gawinecki, R. Dobosz, R. Kauppinen, *Complexation of 2,6-Bis(acylamino)pyridines with Dipyridin-2-ylamine and 4,4-Dimethylpiperidine-2,6-dione*, J. Phys. Chem. A (2010) **114**, 12881-12887, **IF=2.732**
- H5.B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, R. Dobosz, R. Gawinecki, R. Kauppinen, A. Valkonen, J. Koivukorpi, K. Rissanen, *Self-Organization of 2-Acylaminopyridines in the Solid State and in Solution*, J. Phys. Chem. A (2010) **114**, 10421-10426, **IF=2.732**
- H6.B. Ośmiałowski, R. Dobosz, *The influence of secondary interactions on complex stability and double proton transfer reaction in 2-[1H]-pyridone/2-hydroxypyridine dimers*, J. Mol. Model. (2011) **17**, 2491-2500, **IF=1.871**
- H7.B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, R. Kauppinen, M. Kowalska, *Tuning the hydrogen-bonding strength in 2,6-bis(cycloalkylcarbonylamino)pyridine assemblies by variable flexibility. Association constants measured by hydrogen-bonded vs. non-hydrogen-bonded protons*, Supramol. Chem. (2011) **23**, 579-586, **IF=1.940**
- H8.B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, E. Kalenius, B. Behera, R. Kauppinen, E. Sievanen, *Intermolecular steric hindrance in 7-acylamino-[1H]-2-oxo-1,8-naphthyridines: NMR, ESI-MS, IR, and DFT calculation studies*, Struct. Chem. (2011) **22**, 1143-1151, **IF=1.727**

- H9.B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, S. Ikonen, K. Ahonen, M. Löfman, *NMR crystallography of 2-Acylamino-6-[1H]-pyridones: Solid-state NMR, GIPAW computational, and single crystal X-ray diffraction studies*, J. Mol. Struct. (2011) **1006**, 678-683, **IF=1.599**
- H10. B. Ośmiałowski, *Proton transfer reaction and intermolecular interactions in associates of 2,5-dihydroxy-1,8-naphthyridine*, J. Mol. Model. (2012) **18**, 1633-1644, **IF=1.871**
- H11. B. Ośmiałowski, *Noncovalent interactions between classical supramolecular synthons in solution. Hydrogen bonding in hindered 2-acylaminopyridine/2-pyridone associates*, J. Mol. Struct. (2012), **praca w druku**, DOI:[10.1016/j.molstruc.2011.11.022](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.11.022), **IF=1.599**
- H12. B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, M. Kowalska, *2-Acylamino-6-pyridones: breaking of an intramolecular hydrogen bond by self-association and complexation with double and triple hydrogen bonding counterparts. Uncommon steric effect on intermolecular interactions*, J. Org. Chem. (2012) **77**, 1653-1662, **IF=4.002**

## 2.2 Wstęp dotyczący tematyki badawczej

Biorąc pod uwagę to, że w pracy magisterskiej i doktorskiej zajmowałem się badaniem różnych zjawisk (fluorescencja związków organicznych vs. równowagi tautomeryczne) postanowiłem, że w mojej pracy po obronie doktoratu tematyka badań powinna się zmienić, abym mógł się rozwinąć naukowo na innym polu. Zainteresowały mnie oddziaływania międzycząsteczkowe. Moim zdaniem oddziaływania tego typu do efektów wewnątrzcząsteczkowych mają się tak jak psychologia tłumu [Gustaw Le Bon 1895 rok] do analizowania zachowania jednostki wyizolowanej z tłumu.

Chemia supramolekularna jest jedną z szybciej rozwijających się dziedzin chemii. Od roku 1987 kiedy Jean-Marie Lehn, Donald Cram oraz Charles Pedersen otrzymali Nagrodę Nobla oddziaływania międzycząsteczkowe stały się stałym elementem badanym przez chemików. Oddziaływania takie jak wiązania wodorowe i halogenowe są stosowane przy projektowaniu polimerów niekowalencyjnych czy w inżynierii kryształów związków organicznych. Jedną z pierwszych prac jakie na ten temat przeczytałem jest praca pt. *2-Acetaminopyridine: A Highly Effective Cocrystallizing Agent* opublikowana w *Crystal Growth and Design* (2006) **6**, 474. Przeszukanie baz danych oraz literatury wykazało, że pomimo stosowania niektórych tzw. *syntonów supramolekularnych* w chemii oddziaływań międzycząsteczkowych, brak jest wyczerpujących danych dotyczących związków modelowych tworzących fragmenty większej struktury. Stąd podjąłem się systematycznego zbadania takich związków zaczynając od obliczeń oddziaływań drugiego rzędu (ang. *secondary interactions*, rysunek poniżej) zaproponowanych przez Jorgensena i Pranate w 1990 roku [J.A.C.S. (1990) **112**, 2008] jako uzupełnienie opisu oddziaływań międzycząsteczkowych.



Asocjacja w powyższym przykładzie jest zależna od oddziaływań drugiego rzędu – rośnie z lewej do prawej w miarę jak oddziaływania odpychające ( $\longleftrightarrow$ ) zostają zastąpione przez przyciągające ( $\leftarrow\text{---}\rightarrow$ ). **D-H** – donor wiązania wodorowego, **A** – akceptor wiązania wodorowego.

Jednym ze sposobów systematycznego badania reakcji związków organicznych jest zastosowanie odpowiednich podstawników (elektronodonorów i elektronoakceptorów) i badanie wpływu tychże na właściwości badanych związków. Jednak sam efekt elektronowy w chemii oddziaływań niekowalencyjnych może nie być wystarczająco znaczący (szczególnie w kryształach). Stąd skupiłem się w swoich badaniach na efektach sterycznych stosując podstawniki o coraz większej objętości. Dało to w rezultacie paletę związków mogących wytworzyć od jednego do czterech międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Badania samoorganizacji tych samych cząsteczek (dimeryzacja, tworzenie większych agregatów) przeprowadza się stosując techniki NMR. Jedną z podstawowych technik polega na zarejestrowaniu widm  $^1\text{H}$  NMR badanych związków w różnych stężeniach, gdzie przy stężeniach wyższych prawdopodobieństwo powstania dimeru jest wyższe. Wówczas przesunięcie chemiczne protonu uwikłanego w wiązanie wodorowe zmienia się. Zastosowanie równania Benesiego-Hildebrandta pozwala na wyliczenie stałych dimeryzacji. Podobnie postępuje się przy badaniu tworzenia asocjatów między różnymi związkami – heteroasocjacji. W tym przypadku przeprowadza się miareczkowanie  $^1\text{H}$  NMR, w trakcie którego stężenie jednej z substancji jest stałe zaś drugiej rośnie. Jednak jest to tylko jedna z metod. Inną jest zarejestrowanie widm  $^1\text{H}$  (i innych jąder) NMR w różnych temperaturach oraz wnioskowanie na tej podstawie na temat oddziaływań międzycząsteczkowych (bazując na oddziaływaniach substancja rozpuszczona-rozpuszczalnik). Bezpośredni wgląd w oddziaływania i samoorganizację cząsteczek jest rentgenografia strukturalna. Metodami wspomagającymi prace eksperymentalne są obliczenia (np. DFT) z zastosowaniem metod zaprojektowanych specjalnie do badania oddziaływań międzycząsteczkowych (funkcjonały M05, M06 i inne). Co więcej, metody obliczeniowe mogą być również stosowane do oszacowania energii poszczególnych wiązań wodorowych oraz, przy odpowiedniej manipulacji

strukturą asocjacji, oddziaływań drugiego rzędu. Daje to chemikowi dość szeroką paletę metod jakich można użyć w badaniach samoorganizacji cząsteczek.

Duży wpływ na mój rozwój miały wyjazdy na staże (Graz, Zürich). W Grazu pod opieką prof. Waltera Fabiana przeprowadziłem szereg obliczeń kwantowo-chemicznych dla równowag tautomerycznych. Natomiast mój roczny pobyt na Uniwersytecie w Zürichu (Instytut Chemii Organicznej) w grupach prof. Kim Baldridge oraz prof. Jay'a S. Siegel'a zaowocował zdobyciem szerokiego doświadczenia zarówno od strony stosowania metod obliczeniowych (Kim Baldridge) jak i eksperymentalnych (Jay S. Siegel).

Ważną częścią mojej pracy naukowej była współpraca z doświadczonymi naukowcami oraz studentami. Miałem to szczęście, że studenci z którymi pracowałem okazali się nie tylko zainteresowani podejmowanymi tematami, ale też dobrze przygotowani merytorycznie do ich prowadzenia.

### 2.3 Zwięzłe omówienie wyników z zamieszczonych w publikacjach dotyczących osiągnięcia naukowego

Nie dla wszystkich publikacji udało mi się uzyskać oświadczenia współautorów o ich udziale w każdej z nich. Stąd poniżej opisu najważniejszych wyników zamieszczam opis własnego wkładu (drukiem pochyłym).

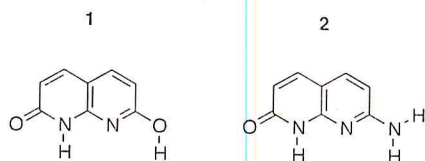
#### **Publikacja H1**

*Secondary interactions as driving force in heterocomplex formation of 2,7-disubstituted 1,8-naphthyridines: Quantum chemical, NMR and mass spectral investigations*, J. Mol. Struct. (2009) **931**, 60-67

Badania przedstawione w publikacji omawiają syntezę, badania spektralne oraz obliczenia metodami DFT homo- i heteroasocjacji 2,7-dipodstawionych-1,8-naftyrydyn. Podstawnikami były grupy OH oraz NH<sub>2</sub>. Badania przeprowadzono w celu zweryfikowania asocjacji wybranych związków w polarnych rozpuszczalnikach takich jak DMF i DMSO. Wyniki wskazują, że asocjacja zachodzi pomimo, że polarne rozpuszczalniki znacznie mogą ją obniżyć poprzez oddziaływania monomer/rozpuszczalnik. Niestety związki są na tyle słabo rozpuszczalne w CDCl<sub>3</sub>, że nie można było przeprowadzić miareczkowań <sup>1</sup>H NMR. Zamiast tego skupiono się

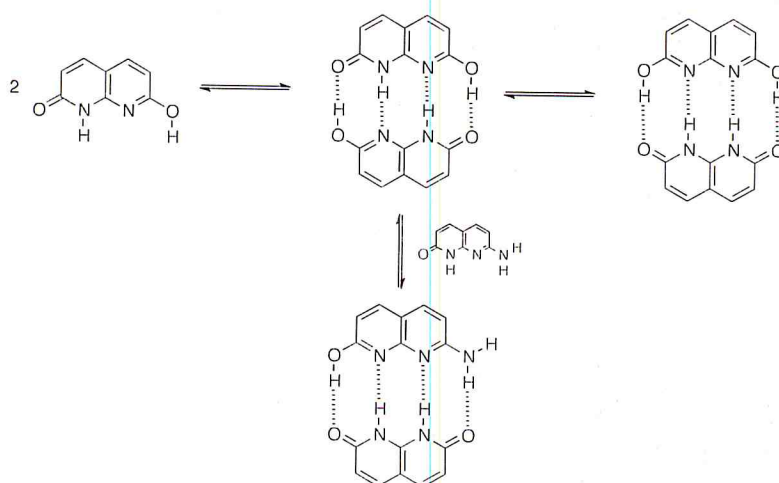


na spektrometrii mas, obliczeniach DFT (M05) na poziomie rekomendowanym dla obliczeń związków łączących się za pomocą wiązań niekowalencyjnych oraz spektrometrii NMR jąder  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  w roztworze i ciele stałym. Wyniki pomiarów wskazują, że 2,7-dihydroksy-1,8-naftyrydyna oraz 2-amino-7-hydroksy-1,8-naftyrydyna istnieją w formie tautomerycznej podobnej do 2-pirydonu (2-hydroksy-[1H]-7-okso-1,8-naftyrydyny (**1**) i 2-amino-[1H]-7-okso-1,8-naftyrydyny (**2**), rys. 1).



Rys. 1. 2,7-Dipodstawione-1,8-naftyrydyny

Reakcja tworzenia heterokompleksu (rys. 2) związków **1** i **2** została przebadana tak w roztworze jak i ciele stałym.



Rys. 2. Reakcja tworzenia heterokompleksu związków **1** i **2**

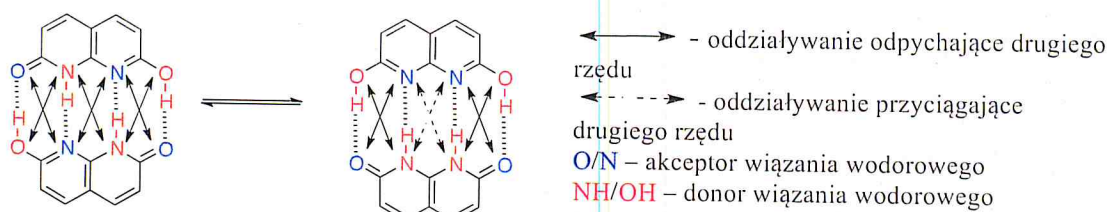
Obliczenia DFT dla wymienionych dimerów i kompleksu **1+2** potwierdzają możliwość heteroasocjacji zaś siłą napędową okazały się być zmiany tautomeryczne i oddziaływania drugiego rzędu (wskutek przemieszczenia protonów w kompleksie możliwe jest wystąpienie dwóch oddziaływań przyciągających w miejsce dwóch odpychających).

*Mój wkład polegał na: syntezie i oczyszczeniu związków do badań, przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, opisanie i interpretacji wyników NMR, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 45%.*

## Publikacja H2

B. Ośmiałowski, *Systematic investigation of 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine dimerization – secondary interactions and tautomeric preferences calculations* J. Mol. Struct. THEOCHEM (2009) **908**, 92-101

Praca **H2** zawiera obliczenia na poziomie DFT dla 2,7-dihydroksy-1,8-naftyrydyny w świetle równowag tautomerycznych/rotamerycznych tego związku oraz możliwości oddziaływań międzycząsteczkowych. Istnieje osiem struktur (tautomery i rotamery), które mogą być ze sobą w równowadze, a te z kolei mogą tworzyć rozmaite struktury dimeryczne. Dziesięć najbardziej prawdopodobnych zostało przebadanych. Manipulowanie różnymi tautomerami oraz strukturami dimerycznymi pozwoliło na obliczenie energii stabilizacji oraz (za pomocą stosowania odpowiednich różnic w energiach oddziaływania) energii oddziaływań tzw. *drugiego rzędu* (ang. *secondary interactions*), które mają wpływ na trwałość kompleksów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi, a które pojawiają się "po przekątnej" sąsiadujących ze sobą wiązań wodorowych (rys. 3).



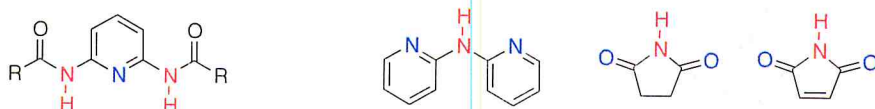
**Rys. 3.** Oddziaływania drugiego rzędu w zależności od formy tautomerycznej składników dimeru

*Mój wkład polegał na: przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, opisanii i interpretacji wyników, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swoją udział procentowy określam jako 100%.*

### Publikacja H3

*NMR and quantum chemical studies on association of 2,6-bis(acylamino)pyridines with selected imides and 2,2'-dipyridylamine*, Struct. Chem. (2010) **21**, 1061-1067

Praca opisuje oddziaływania międzycząsteczkowe 2,6-bis(acyloamino)pirydyn z 2,2'-dipirydyloaminą oraz dwoma imidami. Badane asocjaty są stabilizowane trzema wiązaniami wodorowymi a zastosowane podstawniki wpływają na stabilizację układów (rys. 4).



**Rys. 4.** Cztery pochodne 2,6-bis(acyloamino)pirydyny oddziałujące z wybranymi związkami (R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)

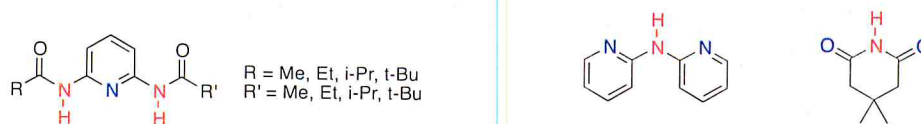
Spodziewałem się, że zastosowanie silnie elektroujemnych atomów w podstawnikach R spowoduje, że asocjacja badanych układów będzie silniejsza. Okazało się, że jest to prawdą tylko dla par 2,6-bis(acyloamino)pirydyny:2,2'-dipirydyloamina, tj. pochodne zawierające podstawniki fluorowane asocjują z 2,2'-dipirydyloamina silniej aniżeli te zawierające podstawnik węglowodorowy. Badane imidy asocjują z pochodnymi CF<sub>3</sub> i C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> znacznie słabiej (około 10 razy słabiej), a jest to spowodowane silnym oddziaływaniem wolnych par elektronowych atomów fluoru i tlenu. Oprócz miareczkowań <sup>1</sup>H NMR powyższe wnioski zostały zweryfikowane dodatkowym eksperymentami (mieszaniny trójskładnikowe) <sup>1</sup>H NMR oraz za pomocą obliczeń DFT (optymalizacja geometrii oraz obliczenia oddziaływań międzycząsteczkowych).

*Mój wkład polegał na: syntezie i oczyszczaniu związków do badań, przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, opisanie i interpretacji wyników NMR (miareczkowania), otrzymaniu kryształów na potrzeby rentgenografii strukturalnej, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 40%.*

#### Publikacja H4

*Complexation of 2,6-Bis(acylamino)pyridines with Dipyridin-2-ylamine and 4,4-Dimethylpiperidine-2,6-dione*, J. Phys. Chem. A (2010) **114**, 12881-12887

W pracy opisuję 2,6-bis(acyloamino)pirydyny zawierające podstawniki o różnej wielkości (Me, Et, *i*-Pr, oraz *t*-Bu). Seria zawiera związki symetrycznie i niesymetrycznie podstawione (R/R', rys. 5). Do badania asocjacji użyłem pochodnej glutarimidu oraz 2,2'-dipirydyloaminy (rys. 5).



**Rys. 5.** 2,6-bis(acyloamino)pirydyny badane pod kątem wpływu efektu sterycznego podstawników na asocjację

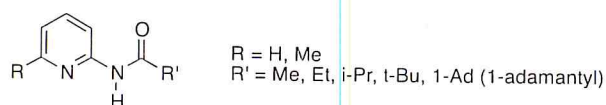
Jak należało się spodziewać, związki te asocjują tworząc trzy wiązania wodorowe. Jednocześnie stwierdziłem, że 2,6-bis(acyloamino)pirydyny nie dimeryzują w roztworze  $\text{CDCl}_3$ . Stałe heteroasocjacji dla pochodnej najprostszej ( $\text{R}=\text{R}'=\text{Me}$ ) są najwyższe. W przypadku związków niesymetrycznych ( $\text{R}\neq\text{R}'$ ) stwierdziłem, że użycie dwóch różnych protonów  $\text{NH}$  daje nieco różne stałe asocjacji. Co więcej, dla pochodnych zawierających izopropyl (*i*-Pr) zaobserwowałem, że przesunięcie chemiczne protonu metinowego tejże grupy zmienia się podczas miareczkowania. Stąd tego protonu użyłem jako dodatkowej sondy do badania stałych asocjacji. Dane pochodzące ze zmian przesunięć chemicznych  $\text{NH}$  oraz  $\text{CH}$  są ze sobą zgodne. Optymalizacja geometrii oraz obliczenia energii oddziaływania międzycząsteczkowego zgadzają się z przewidywanym efektem sterycznym. Jednak, jak się okazuje, energia oddziaływania międzycząsteczkowego (DFT) dla badanych związków z pochodną glutarimidu są wyższe aniżeli z 2,2'-dipirydyloaminą o średnio 6.2 kJ/mol. Analiza geometrii zoptymalizowanych asocjacji wskazuje, że cząsteczki skręcają się względem siebie tworząc coraz słabsze wiązania wodorowe. Przy okazji syntezy związków zawartych w niniejszej publikacji udało się otrzymać kryształy o wystarczająco dobrej jakości aby ich struktura mogła być rozwiązana za pomocą rentgenografii strukturalnej. Wyniki tych pomiarów są w trakcie opracowywania.

*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczaniu związków do badań, przeprowadzeniu części obliczeń metodami DFT, rejestracji i interpretacji widm IR, opisanie i interpretacji wyników NMR (miareczkowania), edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 60%.*

## Publikacja H5

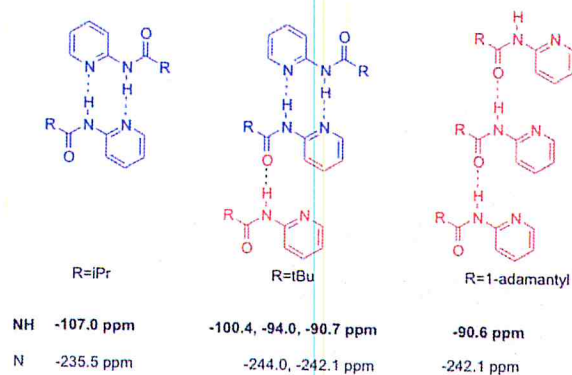
*Self-Organization of 2-Acylaminopyridines in the Solid State and in Solution*, J. Phys. Chem. A (2010) **114**, 10421-10426

Jak już zaznaczyłem we wstępie, po przestudiowaniu literatury okazało się, że związki (bądź ich fragmenty) używane często w chemii supramolekularnej często nie są dostatecznie dobrze zbadane. Dobrym przykładem jest 2-acyloaminopirydyna, której dimeryzacja nie została dotąd dokładnie opisana. Stąd otrzymałem dwie serie związków – 2-acyloaminopirydyny oraz 2-acyloamino-6-metylopirydyny (rys. 6) z podstawnikami takimi jak Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu oraz 1-Ad (1-adamantyl).



**Rys. 6.** 2-Acylaminopirydyny badane pod kątem samoorganizacji w roztworze i ciele stałym

Dimeryzacja w roztworze chloroformowym ( $\text{CDCl}_3$ ) badana za pomocą eksperymentów rozcieńczeniowych  $^1\text{H}$  NMR jest słaba (stałe asocjacji poniżej  $20 \text{ M}^{-1}$ ) lecz zależna (dla związków, dla których udało się ją wyznaczyć) od objętości podstawnika. Ponadto, w ciele stałym zaobserwowałem ciekawą i regularną zmianę przesunięć chemicznych  $^{15}\text{N}$  NMR w zależności od wielkości podstawnika  $\text{R}'$ . Dla związków niepodstawionych w pozycji 6 pierścienia pirydynowego ( $\text{R}=\text{H}$ ), a posiadających za podstawniki  $\text{R}'$  grupy Me, Et, *i*-Pr przesunięcia chemiczne atomu azotu heterocyklicznego znacznie różnią się od tego samego atomu w pochodnej adamantylowej (wartości od -108.0 do -103.1 względem -90.6ppm w pochodnej 1-Ad (rys. 6)). Co więcej dla pochodnej  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}'=t\text{-Bu}$  zaobserwowano trzy różne przesunięcia tego samego atomu. Rozwiązanie struktur (rentgenografia strukturalna) pozwoliło wyjaśnić obserwacje pochodzące z pomiarów  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR (rys. 7, struktury pokazują formy występujące w kryształach).



**Rys. 7.** Relacje między strukturą 2-acyloaminopirydyn w ciele stałym, a wynikami pomiarów  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR

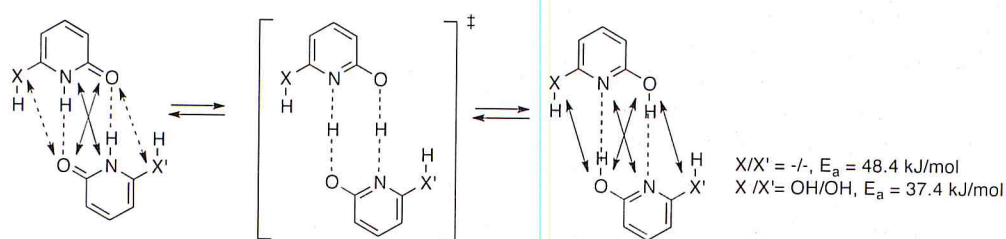
Wyniki wskazują, że asocjacja (typ dimeru/polimeru oraz typ wiązań wodorowych -  $\text{NH}\cdots\text{N}$  i  $\text{NH}\cdots\text{O}$ ) tych związków jest różna i silnie zależy od objętości podstawnika.

*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczeniu związków do badań, otrzymaniu kryształów do badań, przeprowadzeniu części obliczeń metodami DFT (optymalizacja), rejestracji i interpretacji widm IR, opisaniu i interpretacji wyników NMR, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 25%.*

### Publikacja H6

*The influence of secondary interactions on complex stability and double proton transfer reaction in 2-[1H]-pyridone/2-hydroxypyridine dimers, J. Mol. Model. (2011) 17, 2491-2500*

Dotychczasowe badania dla pochodnych naftyrydyn wskazują (prace **H1**, **H2**), że istnieje możliwość przenoszenia protonu(ów) między cząsteczkami w dimerze. Stąd postanowiłem przeprowadzić obliczenia DFT dla kompleksów stabilizowanych dwoma wiązaniami wodorowymi i na podstawie wyników oszacować wpływ oddziaływań drugiego rzędu na barierę przeniesienia protonów. Do obliczeń wybrałem pochodne podstawionej 2-hydroksypirydyny/2-[1H]pirydonu. Związki te mogą występować w dwóch formach tautomerycznych oraz mogą tworzyć po dwa wiązania wodorowe oraz szereg oddziaływań drugiego rzędu, od których zależy stabilizacja kompleksu. Wyniki obliczeń wskazują, że słabe oddziaływania drugiego rzędu wpływają na możliwość przeniesienia protonów, tj. oddziaływania przyciągające powodują obniżenie bariery przeniesienia protonów (rys. 8).



**Rys. 8.** Przykładowe obniżenie bariery przeniesienia protonów spowodowane oddziaływaniami drugiego rzędu

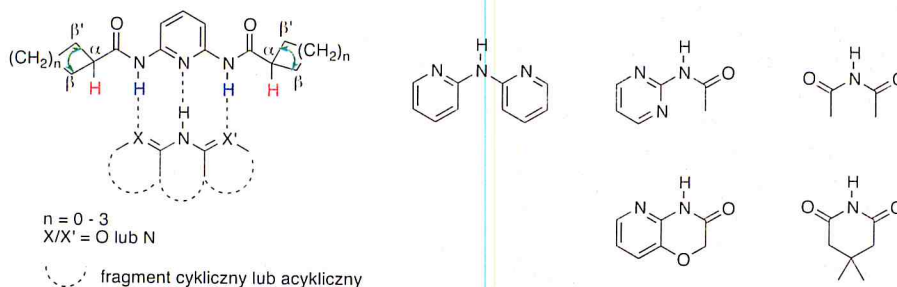
*Mój wkład polegał na: przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, analizie i interpretacji danych, obliczeń dla stanów przejściowych reakcji przeniesienia protonów, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 85%.*

### Publikacja H7

*Tuning the hydrogen-bonding strength in 2,6-bis(cycloalkylcarbonylamino)pyridine assemblies by variable flexibility. Association constants measured by hydrogen-bonded vs. non-hydrogen-bonded protons, Supramol. Chem. (2011) 23, 579-586*

W jednej z wcześniej opublikowanych prac [**H4**] zauważyłem, że proton metinowy grupy *i*-Pr może z powodzeniem być użyty jako sonda przy wyznaczaniu stałych asocjacji. Stąd pomysł, aby poszerzyć serię związków zawierających taki proton i zbadać ich asocjację. Do tego celu użyłem 2,6-bis(cykloalkilokarbonyloamino)-pirydyn, a jako czynników użytych do

miareczkowania kilku wybranych związków mogących tworzyć wiązania wodorowe typu  $\text{NH}\cdots\text{N}$  czy  $\text{NH}\cdots\text{O}$ . Drugim kryterium doboru związków użytych w miareczkowaniach  $^1\text{H}$  NMR był brak lub obecność wiązań pojedynczych zdolnych do rotamerii (rys. 9).



**Rys. 9.** 2,6-Bis(cykloalkilokarbonylamino)pirydyny oraz związki użyte do miareczkowań  $^1\text{H}$  NMR

Podobnie jak poprzednio [**H4**] okazało się, że proton **CH** z powodzeniem może służyć jako sonda, zaś asocjacja badanych związków jest zależna liniowo ( $R^2 = 0.9352$ ) od kąta  $\beta$ - $\alpha$ - $\beta'$  wewnątrz pierścienia cykloalkilowego (kolorem zielonym na rys. 9). Dowodzi to, że asocjacja może być kontrolowana tak przez samą objętość podstawnika jak i przez obrót odpowiednich grup wokół wiązań pojedynczych. Obliczenia DFT są zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi.

*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczaniu związków do badań, przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, rejestracji i interpretacji widm IR, opisanu i interpretacji wyników NMR, wyznaczeniu stałych asocjacji, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określłam jako 65%.*

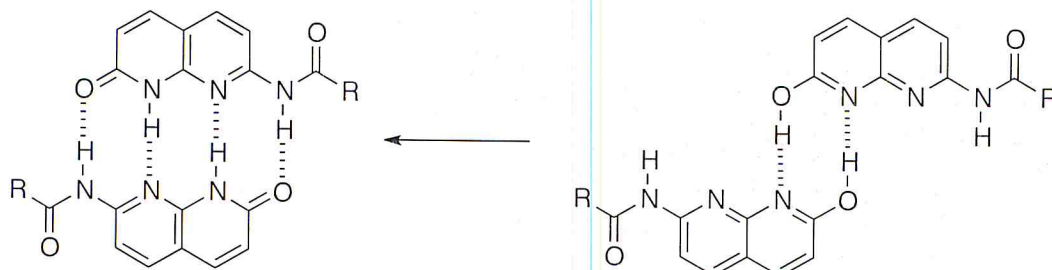
### Publikacja H8

*Intermolecular steric hindrance in 7-acylamino-[1H]-2-oxo-1,8-naphthyridines: NMR, ESI-MS, IR, and DFT calculation studies, Struct. Chem. (2011) 22, 1143-1151*

Publikacja opisuje badania nad 7-acyloamino-[1H]-2-okso-1,8-naftyrydynami. Dimery tych związków są stabilizowane czterema wiązaniami wodorowymi, a stałe dimeryzacji są zależne od wielkości podstawnika. Związki te różnią się tym od poprzednich (stabilizowanych trzema wiązaniami wodorowymi), że istnieje jeden podstawnik w każdym z monomerów (w 2,6-bis(acyloamino)pirydynach oba podstawniki występowały w jednym z monomerów). Same 7-acyloamino-[1H]-2-okso-1,8-naftyrydyny mogą istnieć w równowadze tautomerycznej z formą OH (7-acyloamino-2-hydrokso-1,8-naftyrydyną) lecz w badaniach, które przeprowadziłem nie zaobserwowałem wystąpienia tej formy (równowaga jest przesunięta w stronę



formy podobnej do 2-[1H]-pirydonu). Jest to o tyle zrozumiałe, że bardziej stabilna forma tautomeryczna może tworzyć dimery stabilizowane czterema wiązaniami wodorowymi, zaś forma OH byłaby zdolna do wytworzenia tylko dwóch wiązań wodorowych (rys. 10).



**Rys. 10.** Struktura dimerów 7-acyloamino-[1H]-2-okso-1,8-naftyrydyn  
 R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, 1-Ad (1-adamantyl), CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>

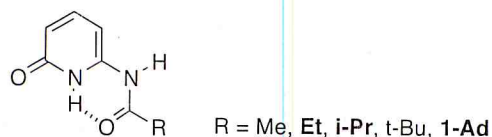
Z powodu słabej rozpuszczalności w CDCl<sub>3</sub> nie udało się wyznaczyć stałych dimeryzacji dla całej serii związków. Stałe dimeryzacji dla pochodnych *i*-Pr oraz 1-Ad wynoszą odpowiednio (średnia z użycia dwóch protonów NH jako sond) 1850 oraz 725 M<sup>-1</sup>. Obecność efektów sterycznych została dowiedziona za pomocą rejestracji widm VT <sup>1</sup>H NMR (VT – *variable temperature*). Przeprowadzono również eksperymenty za pomocą spektrometru mas (dla związków o R = Me oraz 1-Ad). W przypadku obu związków, oprócz dimerów, obserwowano wyższe multimery. Dodatkowe eksperymenty wykazały, że w przypadku pochodnej metylowej multimery rozkładają się odszczepiając dimer zaś pochodna adamantylowa odszczepia monomer. Dzieje się tak najprawdopodobniej dlatego, że pochodna adamantylowa, z powodów sterycznych, przed odszczepieniem od multimeru tworzy dimer połączony dwoma wiązaniami wodorowymi lub inne, słabe oddziaływania stabilizujące multimer są słabsze aniżeli w pochodnej metylowej. Obliczenia na poziomie DFT potwierdzają słabszą asocjację dla związków z dużym objętościowo podstawnikiem.

*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczaniu związków do badań, przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, rejestracji i interpretacji widm IR, opisanu i interpretacji wyników NMR, wyznaczeniu stałych dimeryzacji, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określłam jako 50%.*

### Publikacja H9

*NMR crystallography of 2-Acylamino-6-[1H]-pyridones: Solid-state NMR, GIPAW computational, and single crystal X-ray diffraction studies*, J. Mol. Struct. (2011) **1006**, 678-683

Praca opisuje strukturę krystalograficzną 2-acylamino-6-[1H]-pirydonów oraz zastosowanie metod obliczeniowych (GIPAW) w celu użycia danych NMR pochodzących z widm zarejestrowanych dla ciała stałego oraz skorelowanie tychże z danymi geometrycznymi pochodzącymi z rentgenografii strukturalnej. Badane związki były otrzymane w celu przestudiowania ich asocjacji w roztworze [H12]. Rozwiązanie struktury krystalicznej tych związków pokazało, że w ciele stałym istnieje silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe stabilizujące formę Z,Z (rys. 11). Pozostałe grupy NH oraz C=O oddziałują ze sobą międzycząsteczkowo.



**Rys. 11.** Forma Z,Z 2-acylamino-6-[1H]-pirydonów

Dobrej jakości kryształy udało się otrzymać jedynie dla trzech pochodnych (drukem pogrubionym na rys. 11). Wyniki wykazały, że dane eksperymentalne pochodzące z widm  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR doskonale zgadzają się z obliczonymi przesunięciami chemicznymi, do których geometria została zaczerpnięta z pomiarów krystalograficznych.

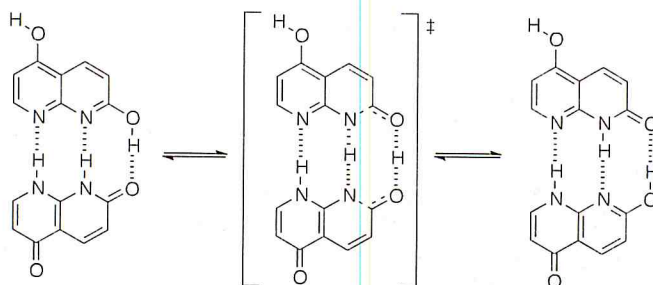
*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczaniu związków do badań, opisanie i interpretacji wyników NMR, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 35%.*

### Publikacja H10

*Proton transfer reaction and intermolecular interactions in associates of 2,5-dihydroxy-1,8-naphthyridine*, J. Mol. Model. (2012) **18**, 1633-1644

Praca dotyczy asocjacji i reakcji przeniesienia protonów (rys. 12) w dimerze 2,5-dihydroksy-1,8-naftyrydiny lub jej tautomerów. Najtrwalsze dimery tego związku są stabilizowane trzema wiązaniami wodorowymi, a składniki tych dimerów aby asocjować muszą istnieć w różnych formach tautomerycznych. Praca jest więc uzupełnieniem poprzednich [H2, H6], w których międzycząsteczkowe przeniesienie protonów miało miejsce w kompleksach stabilizowanych dwoma lub czterema

wiązaniami wodorowymi. Badania przeprowadzono na poziomie DFT – optymalizacja geometrii, obliczenia energii interakcji międzycząsteczkowej, analiza NBO, QTAIM oraz w świetle indeksu aromatyczności HOMA.



**Rys. 12.** Najtrwalsze formy dimeryczne tautomerów 2,5-dihydroksy-1,8-naftyrydyny oraz stan przejściowy przeniesienia dwóch protonów

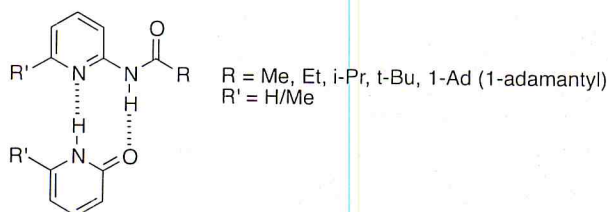
W przypadku międzycząsteczkowego przeniesienia dwóch protonów dane wskazują, że zarówno oddziaływania drugiego rzędu jak i wiązanie wodorowe  $\text{NH}\cdots\text{N}$  wspomagają tautomerię wewnątrz dimeru.

*Mój wkład polegał na: przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, opisanie i interpretacji wyników, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określam jako 100%.*

### Publikacja H11

*Noncovalent interactions between classical supramolecular synthons in solution. Hydrogen bonding in hindered 2-acylaminopyridine/2-pyridone associates*, J. Mol. Struct. (2012), **praca w druku**, DOI: [10.1016/j.molstruc.2011.11.022](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.11.022),

Praca nawiązuje do obserwacji jakie zawarłem we wstępie. Przystudiowanie literatury doprowadziło mnie do wniosków, że nie są zbadane oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy klasycznymi syntonami spotykanymi w chemii supramolekularnej. Stąd podjąłem badania eksperymentalne i metodami obliczeniowymi (DFT) nad oddziaływaniami między 2-acyloaminopirydynami, a 2-[1H]-pirydonem (rys. 13).



**Rys. 13.** Heterokompleksy 2-acyloaminopirydyn z 2-[1H]-pirydonem

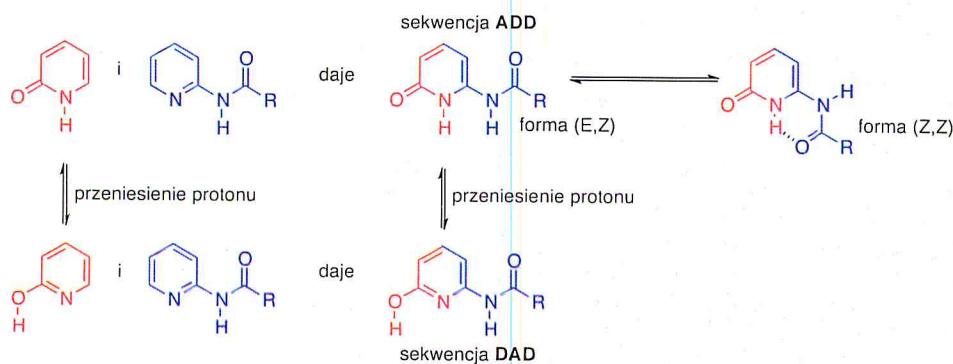
Podobnie jak w poprzednio opisywanych seriach związków [H4, H5, H8] obserwowałem klasyczny efekt steryczny. Warto jest dodać, że asocjacja 2-acyloaminopirydyn dla R'=H, R=*t*-Bu/1-Ad z 2-[1H]-pirydonem oraz 2-acyloamino-6-metylopirydyny (R'=Me,R=Me) z 6-metylo-2-[1H]-pirydonem jest bardzo podobna. Oznacza to, że w szczególnych przypadkach dwie stosunkowo niewielkie grupy (CH<sub>3</sub>) mogą powodować oddziaływanie podobne to objętościowo dużej grupy *t*-By czy 1-Ad. Dane eksperymentalne zostały uzupełnione (są zgodne z) danymi pochodzącymi z obliczeń DFT (w tym dane geometryczne, energetyczne i pochodzące z obliczeń bazujących na teorii Badera QTAIM).

*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczaniu związków do badań, przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT, opisanu i interpretacji wyników NMR, wyznaczeniu stałych asocjacji, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określłam jako 100%.*

## Publikacja H12

*2-Acylamino-6-pyridones: breaking of an intramolecular hydrogen bond by self-association and complexation with double and triple hydrogen bonding counterparts. Uncommon steric effect on intermolecular interactions, J. Org. Chem. (2012) 77, 1653-1662*

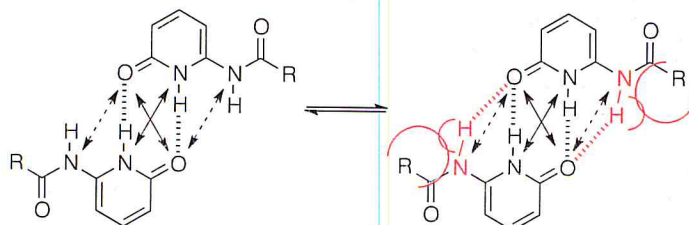
Publikacja **H12** jest wynikiem badań przeprowadzonych w roztworze  $\text{CDCl}_3$  dla cząsteczek poprzednio przebadanych w cieple stałym [**H9**]. Wyniki pomiarów były zaskakujące, ponieważ kształt krzywych dla dimeryzacji ( $^1\text{H}$  NMR) był inny niż analogiczne krzywe dla związków, które badałem poprzednio. 2-Acylamino-6-pirydony są cząsteczkami, których budowa jest superpozycją dwóch pierścieni związków heterocyklicznych – 2-[1H]-pirydonu oraz 2-acyloaminopirydyn. Ideą było otrzymanie związków zdolnych do tworzenia trzech wiązań wodorowych, ale w taki sposób aby sekwencja donorów (D) i akceptorów (A) wiązania wodorowego była inna (ADD) niż w poprzednio opisanej sekwencji DAD [**H4**, **H7**]. Związki te mogą potencjalnie występować w dwóch formach tautomerycznych, z których jedna jest zdolna do wytworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego (rys. 14).



**Rys. 14.** Superpozycja topologii 2-[1H]-pirydonu/2-hydroksypirydyny oraz 2-acyloaminopirydyn oraz tautomeria w 2-acyloamino-6-[1H]-pirydonach

Przebieg krzywych pochodzących z pomiarów widm  $^1\text{H}$  NMR dla roztworów o różnych stężeniach wskazuje na skomplikowany charakter badanej równowagi. Przesunięcie chemiczne początkowo maleje, a następnie nieznacznie rośnie. Wskazuje to, że istnieje równowaga między monomerem (Z,Z), dimerem oraz trimerem badanych związków. Co więcej, stałe dimeryzacji (i tworzenia trimeru dla dwóch związków) wskazują na to, że w 2-acyloamino-6-[1H]-pirydonach obserwowałem efekt steryczny odwrotny do klasycznego. W efekcie, im większy podstawnik tym związki asocjowały silniej. Powodem tego jest steryczne oddziaływanie podstawnika R

z protonem grupy  $\text{-NH-CO-R}$ , a dodatkowa stabilizacja wynika z wytworzenia słabego wiązania wodorowego typu  $\text{NH}\cdots\text{O}$  (rys. 15).



**Rys. 15.** Steryczne oddziaływanie "R / proton NH" w 2-acyloamino-6-[1H]-pirydonach

Oprócz badań di(tri)meryzacji przeprowadziłem też badania heteroasocjacji 2-acyloamino-6-[1H]-pirydonów. Podobnie jak poprzednio obliczenia na poziomie DFT są w pełni zgodne zarówno z danymi ekperymentalnym tak w przypadku tautomerii, tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych jak i wtórzenia dimerów, trimerów i asocjacji z innymi związkami.

*Mój wkład polegał na: syntezie, wydzieleniu i oczyszczeniu związków do badań, przeprowadzeniu obliczeń metodami DFT dla dimerów, trimerów, stanów przejściowych przeniesienia protonów oraz geometrii i energii oddziaływania międzycząsteczkowego dla heterokompleksów, opisanu i interpretacji wyników NMR, wyznaczeniu stałych asocjacji, edycji manuskryptu, wysłaniu go do redakcji, korespondowaniu z edytorem, odpowiadaniu na recenzje. Swój udział procentowy określłam jako 75%.*

### 3 Pozostałe publikacje i osiągnięcia

#### 3.1 Publikacje dodatkowe

Poniżej zamieszczam listę prac opublikowanych po obronie pracy doktorskiej, a które nie są częścią dorobku przedstawionego w paragrafie 2.1.

1. E. Kolehmainen, A. Zakrzewski, A. Zakrzewska, M. Nissinen, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *Predominance of amino-sulfonyl hydrogen bonding in (Z)-2-benzene-sulfonyl-1-phenyl-2-(phenylhydrazono)ethanones in crystals and solution: An experimental NMR and X-ray crystallographic and theoretical ab initio and DFT/GIAO studies*, *Polish J. Chem.*, (2003) **77**, 31-45
2. B. Ośmiałowski, K. Laihia, E. Virtanen, M. Nissinen, E. Kolehmainen, R. Gawinecki, *Structural characterization of  $\beta$ -2'-pyridylaminocrotonoyl-2-pyridylamide by ESI-MS, NMR, single crystal X-ray analysis and ab initio methods*, *J. Mol. Struct.*, (2003) **654**, 61-69
3. E. Kolehmainen, M. Nissinen, H. Janota, R. Gawinecki, B. Ośmiałowski,  *$^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{15}N$  NMR Spectral and X-ray Structural Studies of 2-Arylsulfonylamino-5-chlorobenzophenones*, *Polish J. Chem.*, (2003) **77**, 889-894
4. R. Gawinecki, E. Kolehmainen, A. Kuczek, K. Pihlaja, B. Ośmiałowski, *Complex tauto- and rotamerism of 2-(R-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydroquinazolinesy*, *J. Phys. Org. Chem.*, (2005) **18**, 737-742
5. E. Raczynska, W. Kosinska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki *Tautomeric Equilibria in Relation to  $\pi$ -Electron Delocalization*, *Chem. Rev.* (2005) **105**, 3561-3612
6. B. Ośmiałowski, E.D. Raczyńska, R. Gawinecki, *Tautomeric Equilibria (1,5-Proton Shift) in Simple Heteroconjugated Systems  $HXA=BC=Y\ll X=AB=CYH$  in Relation to  $\pi$ -Electron Delocalization*, *Polish J. Chem.* (2005) **79**, 1093-1097
7. J. Kabatc, B. Ośmiałowski, J. Pączkowski *The experimental studies on the determination of the ground and excited state dipole moments of some hemicyanine dyes*, *Spectrochimica Acta A*, (2006) **63**, 524-531
8. E. Raczyńska, T. Krygowski, J. Zachara, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki *Tautomeric equilibria, H-bonding and  $\pi$ -electron delocalization in ortho-nitrosophenol. A B3LYP/6-311+G(2df,2p) study*, *J. Phys. Org. Chem.* (2005) **18**, 892-897
9. A. Zakrzewska, R. Gawinecki, E. Kolehmainen, B. Ośmiałowski, *C-13-NMR based evaluation of the electronic and steric interactions in aromatic amines* *International Journal of Molecular Sciences.* (2005) **6**, 52-62

10. O. Martiskainen, R. Gawinecki, B. Ośmiałowski, K. Pihlaja *Electron ionization mass spectra and tautomerism of 2-phenacylpyridines*, *Eur. J. Mass Spectrom.* (2006) **12**, 25-30
11. B. Ośmiałowski, E.D. Raczyńska, T.M. Krygowski, *Tautomeric Equilibria and Pi Electron Delocalization for Some Monohydroxyarenes* *Quantum Chemical Studies*, *J. Org. Chem.* (2006) **71**, 3727–3736
12. R. Gawinecki, E. Kolehmainen, H. Loghmani-Khouzani, B. Ośmiałowski, T. Lovasz, P. Rosa, *Effect of  $\pi$ -Electron Delocalization on Tautomeric Equilibria – Benzoannulated 2-Phenacylpyridines*, *Eur. J. Org. Chem.* (2006) 2817–2824
13. T. M. Krygowski, J.E. Zachara, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *Topology-Driven Physicochemical Properties of  $\pi$ -Electron Systems. 1. Does the Clar Rule Work in Cyclic  $\pi$ -Electron Systems with the Intramolecular Hydrogen or Lithium Bond?*, *J. Org. Chem.*, (2006) **71**, 7678-7682
14. H. Loghmani-Khouzani, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, E. Kolehmainen, R.W. Harrington, W. Clegg, *Preparation, Reactivity and Tautomeric Preferences of Novel (1H-Quinolin-2-ylidene)propan-2-ones*, *Iranian Journal of Chemistry*, (2006) **3**, 173-179
15. R. Gawinecki, A. Kuczek, E. Kolehmainen, B. Ośmiałowski, T. M. Krygowski, R. Kauppinen *Influence of Bond Fixation in Benzo-Annulated N-Salicylideneanilines and Their ortho-C(=O)X Derivatives (X) CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>) on Tautomeric Equilibria in Solution*, *J. Org. Chem.*, (2007) **72**, 5598-5607
16. R. Dobosz, E. Kolehmainen, A. Valkonen, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *Tautomeric preferences of phthalones and related compounds*, *Tetrahedron*, (2007) **63**, 9172-9178
17. B. Jędrzejewska, J. Kabatc, B. Ośmiałowski, J. Pączkowski, *Bischromophoric styrylpyridinium dyes Spectroscopic properties of 1,3-bis-[4-(p-N,N-dialkylaminostyryl)pyridinyl]propane dibromides*, *Spectrochimica Acta A*, (2007) **67**, 306-315
18. H. Loghmani-Khouzani, T. Rauckyte, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, E. Kolehmainen, *GIAO/DFT 13C NMR Chemical Shifts of 1,3,4-Thiadiazoles, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and Related Elements*, (2007) **182**, 2217-2225
19. E. Kolehmainen, R. Gawinecki, B. Ośmiałowski, rozdział “NMR spectra of anilines” w *The Chemistry of Anilines*, Rappoport, Zvi (ed.), 347-371, ISBN: 9780470871713, Wiley-VCH (2007)
20. A. Valkonen, R. Gawinecki, H. Janota, B. Ośmiałowski, E. Kolehmainen, *N-(2-Benzoyl-4-chlorophenyl)-4-chloro-benzenesulfonamide*, *Acta Cryst.* (2008) **E64**, o737



21. O. Martiskainen, R. Gawinecki, B. Ośmiałowski, K. Wiinamaki, K. Pihlaja *Electron ionization mass spectra and tautomerism of 2-phenacylquinolines*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* (2009) **23**, 1075-1084
22. R. Gawinecki, R. Dobosz, B. Ośmiałowski, A. Zakrzewska, *Tautomeric equilibria in solutions of 1-phenacylpyridazin-1-ium and 1-(o-fluorophenacyl)pyridin-1-ium cations. DFT and NMR studiem*, *Polish J. Chem.* (2009) **83**, 1623-1628
23. R. Gawinecki, E. Kolehmainen, R. Dobosz, B. Ośmiałowski, *(1Z,3Z)-3-[Quinolin-2(1H)-ylidene]-1-(quinolin-2-yl)prop-1-en-2-ol: an unexpected most stable tautomer of 1,3-bis(quinolin-2-yl)acetone*, *J. Mol. Struct.*, (2009), **930**, 78-82
24. R. Gawinecki, B. Stanovnik, A. Valkonen, E. Kolehmainen, B. Ośmiałowski, R. Dobosz, A. Zakrzewska, *Effect of vinylene and 1,4-phenylene spacers on efficiency of the ground-state intramolecular charge-transfer in enlarged 4-dimethylamino-1-methylpyridinium cations*, *Struct. Chem.*, (2009) **20**, 655-662
25. A. Valkonen, E. Kolehmainen, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *(Z)-Ethyl 2-oxo-3-(1,2-dihydroquinolin-2-ylidene)propanoate*, *Acta Cryst.* (2010) **E66**, o1746–o1747
26. R. Dobosz, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, *DFT studies on tautomeric preferences. Part 3: Proton transfer in 2-(8-acylquinolin-2-yl)-1,3-diones*, *Struct. Chem.* (2010) **21**, 1037-1041
27. R. Dobosz, R. Gawinecki, B. Ośmiałowski, *DFT studies on tautomeric preferences of 1-(pyridin-2-yl)- 4-(quinolin-2-yl)butane-2,3-dione in the gas phase and in solution*, *Struct. Chem.* (2010) **21**, 1283-1287
28. B. Ośmiałowski, T.M. Krygowski, J. Dominikowska, M. Palusiak, *The effect of benzoannulation on the transition state and the proton transfer equilibrium in di(2-pyridyl)methane derivatives*, *New J. Chem.* (2011) **35**, 1433-1439

### 3.2 Nagrody i wyróżnienia

Wyniki mojej pracy naukowej zostały wyróżnione poprzez przyznanie następujących nagród i stypendiów:

1. Stypendium Prezydenta Miasta Bydgoszczy (2002)
2. Nagrody i roczne stypendia Rektora Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego
3. Stypendium Fundacji na rzecz Nauki Polskiej dla młodych naukowców (program START, 2001 i 2002)

### 3.3 Odbyte staże, wygłoszone wykłady

1. Staż na Uniwersytecie w Grazu w grupie prof. Waltera Fabiana (1999).
2. Staż (post-doc, 2005/6) na Uniwersytecie w Zürichu (Instytut Chemii Organicznej) w ramach stypendium Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (program KOLUMB, 2004).
3. Wykłady (6 godzin) na zaproszenie organizatorów *The 18th Jyväskylä Summer School* (2008).
4. Regularne wykłady (raz na dwa miesiące) na seminariach w grupach prof. Kim Baldridge oraz prof. Jay S. Siegel'a.
5. Krótki staż naukowy (14 dni) na Uniwersytecie w Zürichu. W trakcie tego stażu miałem przyjemność uczestniczyć w *Dorothy Crowfoot Hodgkin Symposium*, które swoją obecnością zaszczyliły Jej Wysokość Księżniczka Tajlandii Chulabhorn Walailak oraz prof. Ada Yonath (laureatka Nagrody Nobla z 2009 roku). Było dla mnie również dużą przyjemnością wzięcie udziału w symposium poświęconemu Albertowi Hoffmanowi (odkrywcy LSD) w Jego setne urodziny.

### 3.4 Udział w projektach naukowych

Projekt 3T09A 087 15, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: jeden z wykonawców; *Cynamoniany wykazujące wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku. Nowa klasa sond spektroskopowych.*

Projekt 3T09A 147 09, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: jeden z wykonawców; *Tautomeria w C-podstawionych metylowych pochodnych związków heterocyklicznych.*

Projekt 7T09A 128 20, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: główny wykonawca, *Tautomeria benzologów i winylogów 2-fenacylopirydyn podstawionych w pierścieniu benzenowym.*

Grant wspomagający z Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: kierownik projektu.

Projekt N204 121 32/3121, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: jeden z wykonawców, *Wpływ benzoannulacji na równowagi tautomeryczne w roztworach N-salicylidenoantranilamidów, N-salicylidenoantranilanach i N-salicylideno-o-animofenonach*

Projekt N N204 174138, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: kierownik (obecnie), *Oddziaływania międzycząsteczkowe pochodnych pirydyny i naftyrydyny. Wpływ słabych oddziaływań, środowiska, liczby wiązań wodorowych i substancji trzecich na samoorganizację cząsteczek*

Projekt N N204 356840, miejsce realizacji Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej, charakter udziału: kierownik (obecnie), *Oddziaływania międzycząsteczkowe z udziałem diazyn*

### 3.5 Inna działalność związana z pracą naukowo-dydaktyczną

1. Współorganizacja konferencji Correlation Analysis in Chemistry IX w Borównie (2001).
2. Autorstwo rozdziału *Czy kryzys dotyka idei, metod i teorii chemicznych?* w pracy zbiorowej pt. *Kryzysy – przeklęte czy pożądane?* na zaproszenie tygodnika POLITYKA.
3. Promotorstwo 15-tu zakończonych prac magisterskich.
4. Recenzje dla takich periodyków jak Journal of Organic Chemistry, Spectorchimica Acta, Journal of Molecular Structure, ARKIVOC, Central European Journal of Chemistry.
5. Wykonałem kilkanaście recenzji projektów badawczych dla Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

### 3.6 Członkostwo w organizacjach naukowych

Jestem członkiem Klubu Stypendystów Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (<http://www.ksz-fnp.org>). Przez dwa lata byłem jego prezesem.

Borys Osimec