

Prof. dr hab. Mirosław Szafran
Wydział Chemii UAM
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego dr inż. Borysa Ośmiałowskiego

Temat rozprawy:

„Efekty steryczne i słabe oddziaływania drugiego rzędu w asocjacji związków heterocyklicznych”.

Dr inż. Borys Ośmiałowski jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Katedrze Chemii Organicznej, Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Techniczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Jest absolwentem tego Wydziału. Jako przedmiot habilitacji przedstawił 12 prac opublikowanych w czasopismach międzynarodowych (J. Mol. Struct. - 4, J. Phys. Chem. A - 2, Struct. Chem. - 2, J. Mol. Model. - 2, J. Org. Chem. - 1, Supramol. Chem. - 1) oraz komentarz do rozprawy habilitacyjnej. Trzy prace są samodzielne a pozostałe wieloautorskie (od 1 do 7 współautorów). Współautorzy prac podkreślają dominujący wkład badawczy i koncepcyjny dr inż. B. Ośmiałowskiego. Wkład dr inż. B. Ośmiałowskiego w pracach wieloautorskich wynosi od 35% do 85%.

Obiektem badań są 1,8-naftyrydyny podstawione grupami OH i NH w pozycjach 2 i 7, 2,5-dihydroksy-1,8-naftyrydyna, 7-acetyloamino-[1H]-2-okso-1,8-naftyrydyny (z podstawnikami: Me, Et, i-Pr, t-Bu, CF₃, C₂F₅ i 1-adamanty), 2,6-bis(acetyloamino)pirydyny (z podstawnikami Me, Et, CF₃ i C₂F₅), 2,2'-dipirydyloamina, 2-acyloaminopirydyny podstawione w pozycji 6, 2,6-bis(cykloaminokarbonyloamino)pirydyna oraz amidy kwasów bursztynowego i cis-maleinowego.

W swoich badaniach dr inż. B. Ośmiałowski dla powyższych związków wykonał pomiary widm NMR dla jąder ¹H, ¹³C i ¹⁵N w rozpuszczalnikach takich jak DMSO-d₆, DMF-d₇ i sporadycznie w CDCl₃, oraz widma CPMAS NMR, spektroskopię masową, obliczenia metodami chemii kwantowej z użyciem potencjałów B3LYP, M05, M06 i MP2, widma FTIR i pomiary X-ray.

Wyniki badań dla 2,7-dipodstawionych-1,8-naftyrydyn są opisane w 5 publikacjach (H1, H2, H8, H9 i H11). Celem badań było określenie tautomerii i asocjacji tych związków w DMSO-d₆, DMF-d₇ i w stanie izolowanym. Dihydroksy pochodna występuje także w formie mono- i di-karbonylowej. Dimeryzacji ulegają wszystkie 3 formy tautomeryczne 2,7-dihydroksy-1,8-naftyrydyny. 2-Amino-7-hydroksy-1,8-naftyrydyna występuje także w formie

karbonylowej. Wyniki te zostały uzyskane na podstawie analizy widm NMR w roztworze i fazie stałej. Obliczone energie dimeryzacji badanych tautomerów są pomiędzy 3 i 7.5 kcal/mol i zależą od zastosowanej metody obliczeń. W omawianych publikacjach brakuje rysunków z najbardziej charakterystycznymi widmami NMR, które by ułatwiły zrozumienie postulowanych wniosków. W publikacjach tych nie podano także długości wiązań wodorowych.

Kolejne prace (H3, H4 i H7) zawierają opis asocjacji 2,6-bis(acyloamino)pirydyny z 2,2'-dipirydyloaminą, imidami kwasów bursztynowego i maleinowego, 4,4-dimetylopiperydyno-2,6-dionem oraz 2H-pirydo[3,2-b]-1,4-oksazyno-3(4H)-onem. Stałe dimeryzacji są wyznaczone z równania Benesiego-Hildebrandta. Prezentacja wyników w H3 jest uboga i zawiera jedynie Tabele z stałymi asocjacji (bez jednostek) i selektywne parametry krystalograficzne. Publikacja H4 zawiera stałe asocjacji, energie oddziaływań, przesunięcia chemiczne ^1H i ^{13}C i widmo IR. Natomiast brakuje temperatur topnienia i przemilczano wpływ śladowych ilości wody na przesunięcia chemiczne protonu NH.

W kolejnej publikacji (H5) Autor badał wpływ objętości podstawników na asocjacje 2-acyloaminopirydyny i 2-acyloamino-6-metylopirydyny. Dimeryzacja w CDCl_3 jest mała, lecz zależna od objętości podstawników. W cieple stałym zaobserwowano ciekawą i regularną zmianę przesunięć chemicznych ^{15}N NMR od wielkości podstawników.

W publikacji (H6) są podane obliczenia dla kompleksów z dwoma wiązaniami wodorowymi O-H \cdots N w kompleksie 2-hydroksypirydyny z 2-[1H]pirydonem.

W kolejnej publikacji (H10) obiektem interesujących badań są obliczenia z funkcyjną M05 i wewnątrzcząsteczkowej asocjacji 2,5-dihydroksy-1,8-naftyrydyny. Opisane asocjaty są stabilizowane przez dwa wiązania OH \cdots N i NH \cdots O i trzy wiązania wodorowe (dwa wiązania NH \cdots N i jedno wiązanie OH \cdots O).

W publikacji H(11) Habilitant opisuje wpływ wielkości podstawników na asocjacje 2-acyloaminopirydyn z 2-[1H]-pirydonem stosując pomiary ^1H NMR roztworów o różnych stężeniach w CDCl_3 i obliczenia na poziomie M05/6-311+G(2d,2p). Wpływ wielkości podstawników okazał się typowy.

Publikacja (H12) opisuje oddziaływania pomiędzy cząsteczkami 2-acyloamino-6-[1H]-pirydonów na podstawie widm ^1H NMR o różnych stężeniach w bezwodnym CDCl_3 i obliczeniach na poziomie M05/6-311+G(d,p). Wpływ stężenia na przesunięcia chemiczne w widmach ^1H NMR dla roztworów wskazuje na skomplikowany przebieg badanych równowag. Badane związki zmieniają swoje konformacje w wyższych stężeniach i tworzą się dimery z dwoma wiązaniami wodorowymi i trimery z nietypowym efektem sterycznym.

Dr inż. B. Ośmiałowski jest także współautorem 18 prac opublikowanych przed obroną pracy doktorskiej i 40 prac po obronie pracy doktorskiej. W tej ostatniej liczbie znajdują się prace przedstawione jako rozprawa habilitacyjna. Związki opisane w rozprawie habilitacyjnej można zaliczyć do kompleksów supramolekularnych. Wyniki swoich badań przedstawił na 23 międzynarodowych zjazdach naukowych. Wygłosił także trzy dwugodzinne wykłady na Summer School w Jyväskylä, Finlandia w 2008 roku.

Dr inż. B. Ośmiałowski jako pracownik naukowo-dydaktyczny prowadzi zajęcia laboratoryjne z chemii organicznej z elementami biochemii na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej dla specjalizacji Technologia Procesów Chemicznych. Jest promotorem czternastu prac magisterskich.

W podsumowaniu stwierdzam, iż z przedstawionych do recenzji dokumentów dr inż. Borys Ośmiałowski jawi się jako dojrzały badacz naukowy. Uzyskane wyniki wnoszą wiele nowych informacji do dyskusji nad asocjacją związków heterocyklicznych i natury wiązania wodorowego o ogólnym znaczeniu, co stanowi podstawę do stwierdzenia, że przedstawiona dysertacja spełnia wymogi ustawy o stopniach i tytule naukowym – Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. w Dz. U. Z 2005 roku, Nr 164, poz. 1365. Stawiam wniosek o dopuszczenie dr inż. Borysa Ośmiałowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Poznań, 16 października 2012 r.


Mirosław Szafran