

Załącznik 3. Opis badań naukowych przeprowadzonych w ramach wniosku habilitacyjnego.

„Badania zjawisk tautomerii i aromatyczności wybranych związków chemicznych zaawansowanymi metodami teoretycznymi”.

Wstęp:

Tematem prezentowanego osiągnięcia naukowego są przeprowadzone przeze mnie, w większości teoretyczne, badania nad zjawiskami tautomerii i aromatyczności w wybranych związkach chemicznych. Zjawiska te zainteresowały mnie gdyż mają one silny wpływ na właściwości związków chemicznych w których występują. Możliwość występowania jednej substancji pod więcej niż jedną postacią powodować może nieoczekiwany przebieg reakcji chemicznych, w zależności od panujących warunków. Znajomość możliwych struktur, w których może występować dana substancja, jest kluczowa dla wytłumaczenia wielu zachodzących zjawisk. Z kolei aromatyczność jest jednym z najważniejszych efektów decydujących o strukturze i reaktywności związków chemicznych. Mam nadzieję, że moje badania nad aromatycznością w związkach kompleksowych oraz w związkach boru, dla których zjawisko to nie zostało jeszcze dokładnie zbadane, pozwolą rzucić nowe światło na nierozpoznane jeszcze właściwości tego zjawiska.

Głównymi kierunkami przeprowadzonych przeze mnie badań były:

- Wyznaczenie najtrwalszych struktur tautomerycznych szeregu ligandów. Badane przeze mnie ligandy tworzą szereg związków kompleksowych, o dużym znaczeniu biologiczno-farmakologicznym lub przemysłowym. Z tego względu znajomość ich równowag tautomerycznych jest ważna. Od tego w jakiej formie tautomerycznej będą one występować zależą ich właściwości chelatujące w stosunku do jonów metali. Aby być wydajnymi chelatorami, badane ligandy muszą najpierw ulec deprotonacji. Z tego względu ważne jest aby występowały one w formie która łatwo będzie mogła oddać proton – np. forma ketoenolowa. Czasami równowagi tautomeryczne występują również w deprotonowanych ligandach. Wtedy ważne jest aby w najniższej energetycznej formie tautomerycznej anionu atomy bezpośrednio łączące się z jonami metali były wolne – nieblokowane poprzez przyłączone do nich protony.

- Zaproponowanie i zastosowanie nowego podejścia do wyjaśnienia różnic w trwałości pomiędzy poszczególnymi tautomerami. Dla zrealizowania tego celu użyłem metody całkowania energii atomowych dostępnej w metodzie Atomy w Cząsteczkach (Atoms in Molecules, AIM).
- W swoich badaniach zająłem się także kwestią trwałości tworzonych przez badane ligandy kompleksów chelatowych. W szczególności zagadnieniem jak efekty aromatyczne wpływają na ich trwałość. Zagadnienie trwałości badanych metalokompleksów jest kluczowe dla ich aktywności biologicznej. W zależności od oczekiwanego mechanizmu działania trwałość ich powinna być jak największa (usuwanie jonów metali z organizmu, chwilowe wprowadzenie radioaktywnych izotopów metali do krwioobiegu w celu wykonania badania) lub być na średnim poziomie (suplementacja jonów metali, gdzie biologiczne działanie metalokompleksu polega na ułatwieniu transportu jonów metali do krwi).
- Ze względu na korzyści płynące z analizy aromatyczności zainteresowany byłem rozszerzeniem zakresu stosowalności badań aromatyczności przy pomocy kryterium geometrycznego na nowe grupy związków chemicznych. Z punktu widzenia prowadzonych i planowanych przeze mnie przyszłych badań za najistotniejsze uznałem umożliwienie takich badań dla związków selenu i boru. Wybór ten podyktowany był znaczeniem związków tych pierwiastków we współczesnej chemii materiałowej i medycynie.

Inicjatywa badań nad tautomerią i aromatycznością bioaktywnych ligandów i ich związków kompleksowych oraz nad aromatycznością związków boru jak i ich przeprowadzenie oraz publikacja są w przeważającej większości moją zasługą. Jednakże, nie można pominąć faktu, że w przeprowadzeniu tych badań pomogło mi wiele innych osób. Wszystkim tym osobom chciałbym złożyć tutaj serdeczne podziękowania.

Podstawą mojego wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego jest monotematyczny cykl 16 artykułów naukowych opublikowanych w latach 2003-2013. Do wniosku wybrano wyłącznie publikacje w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej. Poniżej przedstawiam je wraz z krótkim opisem poruszanej tematyki i określeniem mojego udziału (tekstem pochyłym) w ich powstaniu.

Lista artykułów stanowiących podstawę do wniosku. Określenie osobistego wkładu w powstanie publikacji.

Prace z listy filadelfijskiej będące podstawą rozprawy habilitacyjnej (w kolejności ukazania się)

H1. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Determination of the most stable structures of selected hydroxypyrones and their cations and anions", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 639 (2003) 87-100. IF = 1,437, 5Year-IF = 1,277, wszystkie cytowania - 15, bez cytowań własnych - 8.

Praca przedstawia i analizuje wyniki obliczeń dla szeregu tautomerów kwasu pyromekonowego, maltolu, etylomaltolu i kwasu kojowego. Wyniki otrzymano w oparciu o kilka metod teoretycznych. Pod uwagę wzięto neutralne cząsteczki badanych związków, jak również ich aniony (rozumiane jako związki o ładunku ujemnym, otrzymane poprzez deprotonację neutralnych form badanych związków) i kationy (poprzez kationy rozumieć dodatnio naładowane cząsteczki powstałe poprzez przyłączenie protonu do neutralnej struktury badanego związku, te definicje kationu i anionu będą obowiązujące w całym niniejszym autoreferacie). Liczba elektronów pozostaje natomiast stała, dla neutralnej cząsteczki, jej kationu i anionu. Otrzymane wyniki pokazują że badane związki występują w postaci ketoenolowej podczas gdy protonacja w nich zachodzi na egzocyklicznym atomie tlenu grupy ketonowej. Ze względu na brak labilnych protonów, nie badałem równowag tautomerycznych w anionach badanych związków. Badane hydroksypyrony są znanymi ligandami, tworzącymi kompleksy chelatowe z wieloma metalami. Praca ta miała więc na celu również przygotowanie pola do badań ich aromatyczności i struktur ich kompleksów z jonami metali, poprzez określenie najbardziej stabilnych struktur różnych form badanych związków.

Mój wkład w powstanie pracy: brałem udział w powstaniu koncepcji badawczej i określeniu struktur molekularnych branych pod uwagę tautomerów neutralnych cząsteczek i kationów badanych związków. Wykonałem teoretyczne obliczenia struktur i energii tych tautomerów jak również anionów badanych związków. Wyznaczyłem wartości stałych równowag tautomerycznych jak i różnic energetycznych pomiędzy tautomerami. Dokonałem interpretacji otrzymanych wyników, brałem udział w przygotowaniu tekstu publikacji, wykonałem edycję manuskryptu i wysłałem go do redakcji. Mam również swój udział w

sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w przygotowaniu publikacji oceniam na 60 %. Pierwszy autor.**

H2. K. Zborowski, A. Korenova, M. Uher, L.M. Proniewicz, "Quantum chemical studies on tautomeric equilibria in chlorokojic and azidokojic acids", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 683 (2004) 15-22. IF = 1,437, 5Year-IF = 1,277, wszystkie cytowania - 23, bez cytowań własnych - 20.

Praca kontynuująca tematykę pracy H1, zarówno pod względem metodycznym jak i w zakresie badanych związków. W pracy tej obliczone zostały najtrwalsze struktury (w przypadku obojętnych cząsteczek i kationów struktury najtrwalsze spośród wielu możliwych struktur tautomerycznych) dla dwóch interesujących pochodnych kwasu kojowego, a mianowicie kwasów chlorokojowego i azydokojowego. Wykazano że najtrwalsze struktury badanych kwasów kojowych są analogiczne do tych które obserwowano dla związków badanych w pracy H1.

*Mój wkład w powstanie pracy: brałem udział w opracowaniu koncepcji badań i określeniu struktur molekularnych branych pod uwagę tautomerów neutralnych cząsteczek i kationów badanych związków, wykonałem teoretyczne obliczenia optymalnych struktur i energii tych tautomerów jak również anionów badanych związków. Wyzaczyłem wartości stałych równowag tautomerycznych jak i różnic energetycznych pomiędzy tautomerami. Zinterpretowałem otrzymane wyniki, brałem udział w pisaniu tekstu manuskryptu, wykonałem jego edycję i wysłałem do redakcji, jak również brałem udział w sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 50 %. Pierwszy autor.***

H3. K. Zborowski, L.M. Proniewicz, "Aromaticity properties of kojic acid and maltol complexes with oxovanadium(IV) Ion", *Pol. J. Chem.*, 78 (2004) 2219-2223. IF = 0,393, 5Year-IF = 0,380, wszystkie cytowania - 7, bez cytowań własnych - 4.

Praca dotyczy zmian w delokalizacji elektronowej/aromatyczności w kompleksach maltolu i kwasu kojowego z jonem oksowanadu(IV). Pod uwagę wzięto zarówno właściwości pierścieni pyranowych ligandów w ich metalokompleksach, jak również właściwości samych ligandów w ich różnych formach (neutralna cząsteczka, anion, kation). Na podstawie obliczonych wartości dla modelu HOMA praca pokazuje jak po przyłączenie jonu VO^{2+} zmienia się aromatyczność pierścienia pyranowego i delokalizacja elektronów w grupie odpowiedzialnej za wiązanie jonu metalu. Wykazano że indeks HOMA przewiduje znaczną aromatyczność pierścienia pyranowego maltolu i kwasu kojowego jak również dużą

delokalizację elektronów w grupie odpowiedzialnej za wiązanie jonu metalu.

*Mój wkład w powstanie pracy: miałem decydujący udział w opracowaniu koncepcji badawczej, i propozycji użytych metod badawczych. Przeprowadziłem obliczenia struktur badanych związków, sprawdziłem poprawność jej wyznaczenia poprzez analizę drgań normalnych i wyznaczyłem poziom aromatyczności badanych form ligandów i metalokompleksów, Dokonałem interpretacji otrzymanych wyników. Brałem udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu i jego edycji. Przygotowany manuskrypt wysłałem do redakcji oraz brałem udział w sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 70 %. Pierwszy autor.***

H4. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Theoretical studies on the aromaticity of selected hydroxypyrones and their cations and anions. Part 1 - aromaticity of heterocyclic pyran rings", *J. Phys. Org. Chem.*, 18 (2005) 250-254. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 10, bez cytowań własnych - 7.

Praca jest szczegółowym studium aromatyczności kwasu pyromekonowego, maltolu i etylmaltolu. Badaniom poddano różne formy badanych związków (neutralna cząsteczka, anion i kation). W oparciu o wyznaczone wyniki pokazano że różne formy hydroksypyronów można ułożyć w szereg względem poziomu aromatyczności ich pierścienia pyranowego, od niskiej aromatyczności anionów badanych związków, poprzez średnią aromatyczność neutralnych molekuł hydroksypyronów aż do kationów które charakteryzują się wysoką aromatycznością. Ponieważ sytuacja pierścienia pyranowego w kationie i metalokompleksie jest podobna otrzymany wynik potwierdził tezę o dużej aromatyczności metalokompleksów hydroksypyronów.

*Mój wkład w powstanie pracy: miałem decydujący udział w opracowaniu koncepcji badawczej, udziale w wyborze badanych struktur i zaproponowaniu metod badawczych. Przeprowadziłem obliczenia struktur badanych związków, sprawdziłem poprawność jej wyznaczenia poprzez analizę drgań normalnych i wyznaczyłem poziom aromatyczności badanych połączeń. Po wstępnej interpretacji otrzymanych wyników przygotowałem pierwszą wersję manuskryptu, który poddawany był dalszej dyskusji. Wykonałem edycję manuskryptu i wysłałem go do redakcji, jak również brałem udział w sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 60 %. Pierwszy autor.***

H5. K. Zborowski, L.M. Proniewicz, “Theoretical studies on aromaticity of selected hydroxypyrones and their cations and anions. Part 2. Electron delocalisation in the OCCO group”, *J. Phys. Org. Chem.*, 21 (2008) 207-214. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 5, bez cytowań własnych - 1.

Tak jak jest to uwzględnione w tytule, praca jest kontynuacją badań rozpoczętych w poprzedniej publikacji. W oparciu o obliczone poprzednio struktury różnych form kwasu pyromekonowego, maltolu i etylomaltolu oraz analogiczne metody badawcze zbadano delokalizację elektronów tej części hydroksypyronów, która odpowiada bezpośrednio za wiązanie jonu metalu. Pokazano że delokalizacja elektronów dla tej części liganda rośnie w tym samym szeregu jak dla ich pierścieni heterocyklicznych (anion < neutralna cząsteczka < kation). Zbadano również dokładnie problem quasi-aromatyczności w kationach i neutralnych molekułach hydroksypyronów – sprawdzając czy poziom aromatyczności w tych związkach zależy od siły wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

*Mój wkład w powstanie pracy: miałem decydujący udział w opracowaniu koncepcji badawczej. Obliczyłem poziom aromatyczności badanych związków, obliczyłem siły ich wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, miałem znaczny udział w interpretacji otrzymanych wyników. Przygotowałem wersję manuskryptu, który poddawany został dalszej dyskusji. Gotowy tekst podałem edycji i wysłałem go do redakcji. Brałem udział w sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 70 %. Autor do korespondencji.***

H6. W. Tejchman, K. Zborowski, W. Łasocha, L.M. Proniewicz, “Selenomaltol – synthesis, spectroscopy and theoretical calculations”, *Heterocycles*, 75 (2008) 1931-1942. IF = 0,999, 5Year-IF = 1,014, wszystkie cytowania - 3, bez cytowań własnych - 2.

W pracy tej dobrze znany w chemii koordynacyjnej maltol poddaliśmy ciekawej modyfikacji. Poprzez podstawienie tlenu grupy ketonowej atomem selenu otrzymaliśmy selenomaltol. Po wykonaniu syntezy związek ten poddany został badaniom fizykochemicznym i spektroskopowym w celu udowodnienia jego struktury. Ostateczną weryfikację miejsca w które wstawiony został selen uzyskano na drodze pomiarów krystalograficznych. Z punktu widzenia prezentowanego osiągnięcia naukowego najistotniejszą częścią niniejszej publikacji są obliczenia struktur i równowag tautomerycznych selenomaltoli. Obliczenia te umożliwiły porównanie właściwości maltolu i selenomaltolu.

*Mój wkład w powstanie pracy: przeprowadziłem obliczenia geometrii, energii i właściwości spektralnych możliwych struktur syntetyzowanego związku. Brałem udział w wytypowaniu najprawdopodobniejszej struktury zsyntetyzowanego selenomaltolu i potwierdzeniu jej poprzez interpretację widm doświadczalnych w oparciu o wyniki teoretyczne. Przeprowadziłem również obliczenia równowag tautomerycznych dla możliwych izomerów selenomaltolu. Sporządziłem rysunki i miałem znaczny udział w pisaniu tekstu manuskryptu, jak również w sporządzaniu odpowiedzi na pytania i komentarze Recenzentów. **Swój udział w powstaniu publikacji oceniam na 30 %.** Należy jednak zaznaczyć że mam tu na myśli udział w powstaniu całej pracy, której główną częścią jest synteza cząsteczki selenomaltolu. Natomiast w części która wchodzi w skład prezentowanego osiągnięcia (obliczenia teoretyczne struktury i tautomerii selenomaltolu) mój wkład jest decydujący (70%).*

H7. K.K. Zborowski, L.M. Proniewicz, "HOMA model extension for the compounds containing the carbon-selenium bond", *Pol. J. Chem.*, 83 (2009) 477-484. IF = 0,393, 5Year-IF = 0,380, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 0.

W celu dalszego porównania właściwości natywnych hydroksypyronów i ich pochodnych selenowych chcieliśmy wykonać studium aromatyczności/delokalizacji elektronów w selenohydroksypyronach. Wiodącym indeksem aromatyczności w moich badaniach jest indeks HOMA. Ograniczeniem dla zastosowań tego indeksu jest rodzaj brak parametryzacji tego modelu dla wielu rodzajów wiązań. Z powodu braku w literaturze parametrów dla wiązania węgiel-selen postanowiliśmy je wyznaczyć. Wyznaczone parametry modelu HOMA dla wiązania węgiel-selen wykorzystano do wyznaczenia poziomu aromatyczności dla szeregu modelowych pierścieni zawierających selen. Następnie wyniki otrzymane modelem HOMA skonfrontowano z wynikami otrzymanymi innymi indeksami aromatyczności.

*Mój wkład w powstanie pracy: zaproponowałem podjęcie prac nad rozszerzeniem indeksu HOMA, znalazłem niezbędne do wyznaczenia parametrów HOMA dane eksperymentalne dla wiązania C-Se. Wyznaczyłem parametry HOMA dla wiązania C-Se oraz zaproponowałem związki modelowe z wiązaniem węgiel-selen. Obliczyłem struktury związków modelowych i wartości różnych indeksów aromatyczności dla tych związków. Brałem udział w przygotowaniu manuskryptu, wysłaniu go do redakcji oraz sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 70 %.** Autor do korespondencji.*

H8. K. Bolechała, K.K. Zborowski, G. Żuchowski, L.M. Proniewicz, “Influence of substitution of oxygen by sulfur on maltol properties” *J. Phys. Org. Chem.*, 22 (2009) 994-1002. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 1.

Praca ta rozszerza nasze zainteresowania pochodnymi hydroksypyronów na pochodne siarkowe. Badania wykonano dla siedmiu tiopochodnych maltolu otrzymanych poprzez zastępowanie kolejnych atomów tlenu w maltolu siarką (trzy pochodne z jednym atomem siarki, trzy z dwoma i jedna w której wszystkie trzy atomy tlenu w maltolu zastąpiono siarką). W pracy przebadano takie właściwości tiopochodnych maltolu oraz ich kationów i anionów jak: teoretyczne struktury molekularne, rozkład ładunków, oraz tautomeria i aromatyczność. Głównym wnioskiem z pracy jest to że tiopochodne maltolu mają analogiczne właściwości tautomeryczne i aromatyczne jak maltol.

*Mój wkład w powstanie pracy: zaproponowałem związki i metody użyte w badaniach. Następnie udzielałem instrukcji oraz nadzorowałem przebieg obliczeń badanych związków przez magistranta. Brałem udział w dyskusji nad otrzymanymi wynikami z innymi autorami. Brałem również udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu i jego edycji. Gotowy manuskrypt wysłałem do redakcji, oraz brałem udział w sporządzeniu odpowiedzi na recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 35 %. Autor do korespondencji.***

H9. K.K. Zborowski, M. Solà, J. Poater, L.M. Proniewicz, “Theoretical studies on aromaticity of selected hydroxypyrones. Part 3. Chelatoaromaticity phenomenon in metalcomplexes of hydroxypyrones”, *J. Phys. Org. Chem.*, 24 (2011) 499-506. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 1.

Praca ta jest studium nad aromatycznymi właściwościami hydroksypyronów (kwasu pyromekonowego, maltolu i etylomaltolu, uwzględniając także ich aniony i kationy) oraz ich kompleksów z jonami metali (na przykładzie jonów glinu, galu i indu). W obliczeniach wykorzystano indeksy używane przeze mnie we wcześniejszych badaniach, jak również nowo powstałe elektronowe indeksy aromatyczności (dzięki współpracy którą nawiązałem z Uniwersytetem w Gironie gdzie takie indeksy są rozwijane). Na podstawie otrzymanych wyników udokumentowano wysoką aromatyczność pierścieni pyranowych w badanych kompleksach i przestawiono pełny (uwzględniający metalokompleksy) szereg aromatyczności w badanych związkach.

Mój wkład w powstanie pracy: zaproponowaniu metod i związków do planowanych badań, przeprowadzeniu obliczeń struktury badanych związków, sprawdzeniu poprawności jej wyznaczenia poprzez analizę drgań normalnych, oznaczeniu poziomu aromatyczności

*badanych połączeń (w przypadku elektronowych indeksów aromatyczności obliczenia wykonałem przy merytorycznej pomocy pracowników Uniwersytetu w Gironie), dyskusji nad otrzymanymi wynikami, przygotowaniu wersji manuskryptu który poddawany był dalszej dyskusji, edycji manuskryptu i wysłaniu go do redakcji. Brałem udział w sporządzeniu odpowiedzi na otrzymane recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 50 %. Autor do korespondencji.***

H10. K.K. Zborowski, “An Atoms-in-Molecules study on selected tautomeric triads”, *Chem. Phys. Lett.*, 545 (2012) 144-147. IF = 2,337, 5Year-IF = 2,215, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Praca przedstawia zastosowanie podziału energii całkowitej cząsteczki na wkłady od poszczególnych jej atomów do wyjaśnienia różnic w stabilności różnych form tautomerycznych. Badaniom poddano szereg prostych układów tautomeryzujących. W oparciu o metody teoretyczne wyznaczono równowagowe geometrie badanych połączeń, dla których przeprowadzono podział ich energii całkowitej na wkłady atomowe. Następnie w oparciu o wartości energii atomowych przeprowadzono dyskusję nad pochodzeniem różnic w stabilności poszczególnych form tautomerycznych.

*Opracowałem koncepcję badań, wykonałem całość obliczeń, interpretację wyników oraz napisałem manuskrypt. **Udział własny w publikacji 100 %. Autor do korespondencji.***

H11. K.K. Zborowski, R. Gryboś, A. Wesełucha-Birczyńska, Y. Kim, L.M. Proniewicz, “Quantum mechanical study on tautomerism and molecular spectra of 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one”, *Mol. Phys.*, 110 (2012) 343-351. IF = 1,819, 5Year-IF = 1,625, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 0.

Prezentowana praca opisuje wyniki badań nad strukturalnie podobnym do hydroksypyronów związkiem, o skrótowej nazwie Hmcp. Zawiera ona zarówno badania eksperymentalne (sporządzenie widm w podczerwieni, magnetycznego rezonansu jądrowego i ramanowskich w ciele stałym i roztworach) jak i teoretyczne (teoretyczne wyznaczenie struktury badanego związku i obliczenie jego symulowanych widm molekularnych). Z punktu widzenia prezentowanego osiągnięcia ważne są zamieszczone w tej pracy wyniki nad równowagami tautomerycznym w Hmcp, a zwłaszcza pierwsze zastosowanie metody podziału energii całkowitej cząsteczki na poszczególne atomy w ramach metody Atomy w Cząsteczkach (AIM – Atoms in Molecules) dla znalezienia powodów różnic w stabilności poszczególnych tautomerów w złożonym układzie tautomerycznym.

Mój wkład w powstanie pracy: brałem udział w opracowaniu koncepcji przeprowadzonych badań. Obliczyłem teoretyczne struktury i energie tautomerów Hmcp, określiłem przybliżony skład mieszaniny tautomerycznej. Wyznaczyłem energie poszczególnych atomów metodą Atomy w Cząsteczkach. Obliczyłem teoretyczne widma molekularne Hmcp. Brałem udział w dyskusji nad uzyskanymi wynikami z innymi Autorami i w pisaniu tekstu publikacji, który następnie poddałem edycji i wysłałem do redakcji. Brałem również udział w przygotowaniu odpowiedzi na otrzymane recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 50 %. Autor do korespondencji.**

H12. K.K. Zborowski, I Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, "Calculation of the HOMA model parameters for the carbon-boron bond", *Struct. Chem.*, 23 (2012) 595-600. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392 , wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 2.

Praca przedstawia wyniki badań nad umożliwieniem obliczeń modelem HOMA na kolejne wiązanie. Tym razem prace dotyczą wyznaczenia parametrów tego modelu dla wiązania bor-węgiel. Prace te były niezbędne dla rozpoczęcia planowanych badań (we współpracy z prof. Elguero i Alkortą) nad aromatycznością związków boru. Praca przedstawia sposób wyznaczenia parametrów modelu HOMA. Parametry modelu wyznaczono w oparciu o dostępne dane krystalograficzne oraz, równolegle, na podstawie obliczonych długości wiązań. Obliczone parametry wykorzystano do wyznaczenia poziomu aromatyczności dla modelowego zestawu związków zawierających wiązanie bor-węgiel. Poziom aromatyczności dla tego zestawu związków wyznaczono również przy pomocy innych indeksów aromatyczności, po czym sprawdzono wzajemne korelacje pomiędzy indeksami.

Mój wkład w powstanie pracy: po opracowaniu koncepcji badań oraz znalezieniu niezbędnych danych krystalograficznych dla wiązania bor-węgiel. Brałem udział w dyskusji z innymi Autorami, które z nich wybrać do dalszych obliczeń. Następnie wyznaczyłem szukane parametry modelu HOMA w oparciu o eksperymentalne i równolegle o teoretycznie obliczone długości wiązań węgiel- bor, dla wiązania pojedynczego i podwójnego. Po dyskusji w gronie Autorów nad doborem związków modelowych obliczyłem ich geometrie oraz ich poziom aromatyczności przy pomocy modelu HOMA i kilku innych metod. Brałem również udział w dyskusji nad interpretacją otrzymanych wyników oraz w przygotowaniu tekstu i edycji manuskryptu który przelałem do redakcji. Po otrzymaniu recenzji brałem udział w redagowaniu odpowiedzi na nie. **Swój udział w publikacji oceniam na 60 %. Autor do korespondencji.**

H13. K.K. Zborowski, I Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, "HOMA Parameters for the boron-boron bond. How the introduction of a BB bond influences the aromaticity of selected hydrocarbons", *Struct. Chem.*, 24 (2013) 543-548. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Kontynuacja prac z poprzedniej publikacji. Przedstawia parametry modelu HOMA dla wiązania BB. Z braku odpowiednich danych eksperymentalnych wykonano modelowe obliczenia długości wiązania pojedynczego i podwójnego pomiędzy atomami boru. Następnie na tej podstawie wyznaczono parametry modelu HOMA dla wiązania bor-bor. Otrzymane parametry wykorzystano do zbadania zmian właściwości aromatycznych kilkunastu struktur cyklicznych węglowodorów do których wprowadzono dwa związane bezpośrednio z sobą atomy boru. Wykazano duże zmiany właściwości aromatycznych. Potwierdzenie tych zmian dla kilku przypadków, w których otrzymano szczególnie duże zmiany, otrzymano za pomocą modelu NICS.

*Mój wkład w powstanie pracy: decydującym wkładzie w opracowanie koncepcji badań oraz teoretycznym wyznaczeniu długości pojedynczego i podwójnego wiązania bor-bor oraz wyznaczeniu parametrów modelu HOMA. Następnie, po odbyciu wśród Autorów dyskusji nad doborem struktur dotowanych borem węglowodorów do dalszych badań, obliczyłem geometrie tych związków i wyznaczyłem ich poziomy aromatyczności metodą HOMA. To samo wykonałem dla ich macierzystych węglowodorów. Wykonałem obliczenia metodą NICS. Następnie przygotowałem wstępną wersję manuskryptu, która poddana została dalszej dyskusji. Wykonałem edycję manuskryptu i przesłałem go do redakcji. Brałem udział w sporządzaniu odpowiedzi na otrzymane recenzje. **Swój udział w publikacji oceniam na 60 %.***
Autor d o korespondencji.

H14. K.K. Zborowski, M. Mohammadpour, A. Sadeghi, L.M. Proniewicz, "Theoretical study on the molecular tautomerism of the 3-hydroxy-pyridin-4-one system", *Mol. Phys.*, (2013) DOI: 10.1080/00268976.2012.760052. IF = 1,819, 5Year-IF = 1,625, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Praca pokazuje wyniki badań dla ciekawego przykładu równowagi tautomerycznej w układzie 3-hydroksypirydyn-4-on – dihydroksypirydyna. W układzie tym oba tautomery mają (głównie dzięki różnej sile międzycząsteczkowego wiązania wodorowego oraz aromatyczności w obu strukturach) bardzo małe różnice w względnej stabilności. Opierając się na teoretycznych obliczeniach struktury, energii, indeksów aromatyczności, siły wiązania

wodorowego oraz podziału energii całkowitej na atomy pokazano jak współzawodnictwo pomiędzy aromatycznością a międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym wpływa na równowagi tautomeryczne. Obliczono również energie wielu innych, wyżej energetycznych, tautomerów badanego związku.

*Mój wkład w powstanie pracy: opracowaniu koncepcji badań i wykonaniu części obliczeń strukturalnych oraz oszacowaniu siły międzycząsteczkowego wiązania wodorowego i poziomu aromatyczności w badanych strukturach. Wykonałem również obliczenia energii atomowych metodą Atomy w Cząsteczkach. Po dyskusji z współautorami nad całością otrzymanych wyników, przygotowałem wersję manuskryptu która podlegała dalszej dyskusji. Dokonałem edycji manuskryptu i wysłałem go do redakcji, brałem udział w dyskusji z recenzentami. **Swój udział w publikacji oceniam na 50 %. Autor do korespondencji.***

H15. K.K. Zborowski, G. Jeziński, Y. Kim, L.M. Proniewicz, „Tautomerism of neutral α -tropolone and its protonated and deprotonated forms”, *Z. Phys. Chem.*, 227 (2013) 481-491. IF = 1,568, 5Year-IF = 1,492, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Tropolon jest kolejnym przykładem przebadanego przeze mnie związku, w którym występują równowagi tautomeryczne. Równowagi tautomeryczne zostały zbadane dla trzech form, które może przyjmować badany związek: neutralnej cząsteczki, anionu i kationu. Do badań posłużyła ponownie metoda podziału energii na udziały atomowe metodą Atomy w Cząsteczkach. Otrzymane wyniki jasno sugerują, że najtrwalszymi strukturami są zawsze te w których jest najwyższa aromatyczność, nawet jeżeli powoduje to brak międzycząsteczkowego wiązania wodorowego (anion).

*Mój wkład polegał na: udziale w tworzeniu koncepcji badawczej. Zapropnowałem struktury tautomeryczne poddane badaniom oraz metodologię obliczeń. Wykonaniu obliczeń strukturalnych badanych tautomerów oraz sprawdzeniu poprawności wyznaczenia ich geometrii poprzez analizę drgań normalnych. Przeprowadziłem całkowanie energii metodą Atomy w Cząsteczkach. W wyniku dyskusji nad otrzymanymi wynikami przygotowałem wersję manuskryptu który przesłałem do redakcji. Brałem, z innymi Autorami, udział w prowadzeniu korespondencji z recenzentami. **Swój udział w publikacji oceniam na 50 %. Autor do korespondencji.***

H16. K.K. Zborowski, M. Solá, J. Poater, L.M. Proniewicz, „Aromatic properties of 8-hydroxyquinoline and its metal complexes”, *Cent. Eur. J. Chem.*, 11 (2013) 655-663. IF =1,073, 5Year-IF = 1,035, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Praca omawia wyniki badań nad zjawiskiem aromaticzności w kompleksach 8-hydroksychinoliny. W oparciu o wyznaczenie szeregu indeksów aromaticzności dla różnych form liganda (anion, jon obojnaczy, kation, neutralna cząsteczka liganda, ligand w metalokompleksie) pokazano że również w kompleksach tego liganda aromaticzność spełnia ważną rolę.

*Mój wkład w powstanie pracy: opracowałem koncepcję planowanych badań. Obliczyłem równowagowe struktury badanych związków i oznaczyłem poziom aromaticzności badanych struktur (w przypadku elektronowych indeksów aromaticzności korzystałem ze sprzętu i oprogramowania Uniwersytetu w Gironie). Następnie wraz z innymi Autorami brałem udział w interpretacji otrzymanych wyników. Przygotowałem wersję manuskryptu która poddawana została ogólnej dyskusji. Otrzymany w wyniku tego tekst poddałem edycji i wysłałem do redakcji. Sporządziłem również odpowiedź na uwagi Recenzentów, którą poddałem dyskusji z Współautorami. **Swój udział w publikacji oceniam na 50 %. Autor do korespondencji, artykuł na zaproszenie.***

Analiza scientrometryczna prac będących podstawą wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego:

Liczba publikacji **16**;

Sumaryczny IF: **24,82**;

Średni IF na publikację: **1,55**;

Sumaryczny 5Year-IF: **21,70**;

Średni 5Year-IF na publikację: **1,36**;

Liczba wszystkich cytowań: **71**;

Liczba cytowań z wyłączeniem cytowań własnych: **45**;

Jako autor do korespondencji: **11 artykułów**;

Wartości Impact Factor podano za rok 2011.

Cytowania za bazą Scopus na dzień 12 kwietnia 2013.

Zwięzłe omówienie problemu badawczego i wyników zamieszczonych w publikacjach składających się na osiągnięcie naukowe.

Tautomeria i aromatyczność – znaczenie w chemii.

Będąc tematem przedstawianego osiągnięcia tautomeria i aromatyczność należą do najważniejszych efektów, mających wpływ na strukturę związków chemicznych.

Tautomeria jest definiowana jako rodzaj izomerii którą można przedstawić za pomocą ogólnego równania $G-X-Y=Z \leftrightarrow X=Y-Z-G$ [1]. Tautomerami nazywamy więc związki mające taki sam skład jakościowy i ilościowy wchodzących w ich skład atomów, różniące się jednak ich ułożeniem w molekułę. Związki te pozostają ze sobą w stanie równowagi i mogą się łatwo przekształcać między sobą. Istnieją różne rodzaje tautomerii. W swoich badaniach zajmuję się najbardziej powszechnym rodzajem tautomerii, jaką jest prototropia. W tym przypadku wędrującą grupą G jest proton a związek ulegający prototropii posiada dwie lub więcej możliwych struktur różniących się położeniem atomu wodoru w cząsteczce. Popularność prototropii jest spowodowana tym, że jon H^+ , jako najbliższy z atomów może najłatwiej zmieniać swoje położenie w cząsteczce.

Występowanie równowag tautomerycznych jest ważnym zjawiskiem dla wielu związków chemicznych. Różne tautomery tego samego związku, z uwagi na występowanie w nich różnych grup funkcyjnych, mają różne właściwości fizykochemiczne. A więc ten sam związek może posiadać różną reaktywność, stan skupienia, właściwości biochemiczne itd., w zależności od tego w której formie tautomerycznej będzie on występował. Tautomeria dotyczy wielu związków o znaczeniu przemysłowym i/lub biologicznym. Dlatego przewidywanie składu mieszaniny tautomerycznej jest ważne dla projektowania nowych procesów technologicznych lub zrozumienia procesów życiowych. Określenie składu mieszaniny tautomerycznej jest ważne również dla badanych przeze mnie związków. Większość z nich jest (lub jest rozpatrywana jako takie) ligandami w związkach kompleksowych z jonami metali. W zależności od tego jaki tautomer jest dominującym, reakcje tworzenia kompleksu z jonem metalu mogą zachodzić w różny sposób i/lub z różną wydajnością.

Aromatyczność należy do najważniejszych efektów mających wpływ na stabilność związków chemicznych. O znaczeniu aromatyczności świadczy chociażby fakt, że znajduje się w pierwszej dziesiątce najbardziej popularnych słów kluczowych obecnych w pracach naukowych [2]. Jest ona zwykle kojarzona z chemią organiczną, aczkolwiek nie tylko do niej

się ogranicza. W prezentowanej pracy zwracam uwagę na znaczenie tego zjawiska dla chemii związków kompleksowych. Jest ona jednak zjawiskiem niełatwym do zdefiniowania. Dlatego też pomimo swojej istotności i popularności ciągle brak jest ostatecznej i precyzyjnej definicji tego zjawiska [3]. Obecnie przyjmujemy że aromatyczność wynika z dużej delokalizacji elektronów w pierścieniu związku chemicznego. Delokalizacja ta powoduje występowanie następujących zjawisk, które uważamy za tak zwane kryteria aromatyczności:

- **Energetyczne kryterium aromatyczności.** Związki aromatyczne są bardziej stabilne aniżeli takie same związki w których występowałyby zlokalizowane wiązania pojedyncze i podwójne. Innymi słowy są one bardziej stabilne niż moglibyśmy się tego spodziewać, nie znając zjawiska aromatyczności.
- **Reaktywnościowe kryterium aromatyczności.** Związki aromatyczne dużo łatwiej ulegają reakcjom podstawienia (substytucji) aniżeli przyłączenia (addycji) do wiązania podwójnego. Jest to związane z kryterium energetycznym. Występowanie aromatyczności stabilizuje związek chemiczny, w związku z tym związki aromatyczne reagują w taki sposób aby zachować swój układ aromatyczny.
- **Magnetyczne kryterium aromatyczności.** Zewnętrzne pole magnetyczne indukuje w związkach aromatycznych π -elektronowy prąd kołowy.
- **Geometryczne kryterium aromatyczności.** Długości wiązań w związkach aromatycznych znajdują się pomiędzy długościami charakterystycznymi dla wiązań pojedynczych i podwójnych danego typu wiązania. W związkach aromatycznych obserwujemy „uśrednienie” długości wiązań pojedynczych i podwójnych do wartości charakterystycznych dla wiązania „aromatycznego”.

Podziału aromatyczności możemy dokonać biorąc za kryterium podziału typ pierścienia. Możemy wyróżnić tu następujące rodzaje aromatyczności:

- **Karboaromatyczność:** pierścienie aromatyczne są zbudowane tylko z atomów węgla.
- **Heteroaromatyczność:** jeden lub więcej atomów węgla jest zastąpionych przez atomy innych niemetalii, takich jak tlen, siarka, azot i inne.
- **Kwaziaromatyczność:** rozpatruje zjawisko aromatyczności w pierścieniach z wiązaniem wodorowym w których fragment węglowy C=C-C lub analogiczny fragment zawierający heteroatom jest zastąpiony poprzez grupę A⁺H-D (gdzie A symbolizuje akceptor a D donor protonu w mostku wodorowym).

- **Chelatoaromatyczność (zwana również metaloaromatycznością):** manifestacja aromatycznych właściwości w chelatowych kompleksach jonów metali. Może ona dotyczyć pierścieni metalocyklicznych (powstałych podczas tworzenia kompleksu pierścieni zawierających jon metalu) jak również nie oddziałujących bezpośrednio z jonem metalu pierścieni samego liganda. W tej pracy zajmuje się stabilizacją wynikłą z efektów aromatycznych występujących w pierścieniu samego liganda. Poszukiwania układu w którym obecny byłby pierścień aromatyczny w pierścieniu z jonem metalu (pierścień chelatowy) są w toku.
- **Aromatyczność metaliczna:** aromatyczność w układach składających się wyłącznie z jonów i atomów metali.

Jednym z najważniejszych zadań moich badań było zbadanie zjawiska stabilizacji aromatycznej w metalokompleksach badanych ligandów, tak zwane zjawisko chelatoaromatyczności lub metaloaromatyczności. Z tych dwóch nazw lepsza wydaje mi się chelatoaromatyczność, która dokładnie określa typ związków których dotyczy. Natomiast nazwa metaloaromatyczność sugerowałaby pierścienie składające się wyłącznie z atomów metali, które to układy też są ostatnio dość szeroko badane. Możliwość stabilizacji kompleksów metali poprzez zjawisko aromatyczności zostało zauważone już dawno. Już w 1945 roku ukazała się praca [4] w której rozpatrywano potencjalnie aromatyczne właściwości pierścienia z jonem miedzi, utworzonego podczas reakcji kompleksowania. Niestety, przez szereg kolejnych lat badania nad aromatycznością kompleksów chelatowych były prowadzone tylko sporadycznie. Zastój w tej dziedzinie spowodowany był głównie tym, że dużą stabilność metalokompleksów tego typu wiązano tylko z tak zwanym efektem chelatowym. Efekt ten powoduje że metalokompleksy tworzone przez ligandy mające dwa lub więcej miejsc koordynujących jony metali tworzą kompleksy trwalsze aniżeli ligandy wiążące jony metali tylko w jednym miejscu. Na przykład kompleksy 1,2-diaminoetanu (dwa miejsca koordynujące jony metali i dzięki temu tworzenie pierścieni chelatowych) są trwalsze aniżeli kompleksy metyloaminy (jedno miejsce wiązania do jonów metali a więc brak pierścieni) z tymi samymi jonami metali. Jak wiadomo, powodem wystąpienia efektu chelatowego jest duża zmiana entropii podczas reakcji kompleksowania jonu metalu przez ligandy posiadające więcej niż jedno miejsce koordynujące. W przypadku tworzenia kompleksu przez ligandy z jednym miejscem koordynującym nie następuje zmiana liczby swobodnych cząsteczek. Wobec tego zmiany entropii podczas takiej reakcji nie są duże. Natomiast w przypadku tworzenia kompleksu chelatowego liczba swobodnych cząsteczek

rośnie (należy pamiętać że jon metalu jest zawsze otoczony przez cząsteczki wody lub innego rozpuszczalnika, które są uwalniane po przyłączeniu innych ligandów). Z tego powodu zmiana entropii podczas tworzenia kompleksu chelatowego jest duża i sprzyja tworzeniu kompleksu. Stabilizujący wpływ efektu chelatowego maskował więc niejako występujące w niektórych kompleksach chelatowych efekty aromatyczne. Należy zauważyć jednakże, że efekt chelatoaromatyczny jest również ważny. Także z praktycznego punktu widzenia. Kompleksy chelatowe mają bardzo dużo zastosowań praktycznych a więc wszystko co pozwala nam na sterowanie ich stabilnością nabiera dużego znaczenia.

Efekty aromatyczne w metalokompleksach mogą być pomocne w projektowaniu nowych związków do kilku zastosowań. Rozpatrzmy dla przykładu (omawiane szerzej w dalszej części) metalokompleksy hydroksypyronów, jak również strukturalnie podobnych hydroksypyridynonów. Związki te mają szereg potencjalnych zastosowań lub potencjalnych zastosowań. Ich kompleksy z jonami wanadu (III), (IV) i (V) mają działanie antydiabetyczne, kompleksy z jonami żelaza (III) są uznane za dobre leki w terapii anemii, kompleksy z jonami glinu (III) mają zastosowanie w badaniu mechanizmu powstawania choroby Alzheimera a związki indu (III) i galu (III) mają dużą szansę na zastosowanie w diagnostyce medycznej. To tylko najważniejsze zastosowania kompleksów chelatowych hydroksypyronów. Z kolei hydroksypyridynony są szeroko znane w medycynie z powodu ich stosowania w terapii talasemii. Są one, w odróżnieniu od innych stosowanych leków, podawane doustnie i po przeniknięciu do krwi efektywnie wiążą zawarty w niej niebezpieczny nadmiar wolnych jonów żelaza (III) będący następstwem tej choroby. Praktyczne znaczenie znajdują być może także tiohydroksypyrony (również badane w tej pracy), powstałe po podstawieniu atomu/atomów tlenu w hydroksypyronach atomami siarki. Mają one potencjalne możliwości zastosowania w chemii środowiska jako chelatory jonów ołowiu i innych metali ciężkich. Szereg tak istotnych zastosowań pokazuje zasadność badań nad właściwościami wspomnianych ligandów i ich metalokompleksów.

Do tych zastosowań potrzebujemy ligandów o różnej sile wiązania (stałe kompleksowania) w stosunku do poszczególnych jonów metali. Z jednej strony mamy kompleksy wanadu (cukrzyca) i żelaza (anemia). Biochemiczne działanie tych kompleksów polega na ułatwieniu transportu jonów wanadu i żelaza z układu pokarmowego do krwi. Pozwala to uniknąć podawania pacjentom lekarstwa dożylnie pod postacią zastrzyków, jak to się dzieje na przykład w przypadku insuliny w terapii cukrzycy. Terapeutycznie użyteczne kompleksy żelaza i wanadu muszą posiadać kilka cech. Muszą być na tyle stałe aby przedostały się nie rozłożone do miejsca gdzie mogą ulec absorpcji do krwi. Muszą nieco

rozpuszczać się w wodzie, ale nie być bardzo hydrofilowe, aby mogły przenikać przez hydrofobowe błony komórkowe. Natomiast po przedostaniu się przez błonę komórkową w postaci kompleksu (np. z hydroksypyronami) jon metalu powinien zostać uwolniony, aby mógł zadziałać terapeutycznie. Proste nieorganiczne sole wanadu czy żelaza również mogłyby mieć działanie terapeutyczne. Problem z ich stosowaniem polega tylko na ich małej bioprzyswajalności, którą staramy się zwiększyć poprzez dobranie odpowiedniego liganda, tak aby posiadał odpowiednie powinowactwo do łańcuchów węglowodorowych w błonach komórkowych i pomógł w transporcie jonu metalu do krwi. Dodatkowo kompleksy hydroksypyronów są obojętne elektrycznie co również pomaga w ich transporcie przez błony komórkowe. Jeżeli po przeniknięciu do krwi kompleks ma uwolnić jon metalu, jego trwałość nie może być zbyt duża, gdyż w tym wypadku jon metalu pozostałby związany w kompleksie i efekt terapeutyczny by nie nastąpił. Jakie znaczenie w poprawieniu terapeutycznych właściwości kompleksów hydroksypyronów może mieć chelatoaromatyczność? Jak wiemy kompleksy hydroksypyronów (np. maltolu) z żelazem i wanadem mają dobre właściwości terapeutyczne, a więc ich stabilność jest dość dobrze zbalansowana i pozwala na wydajny transport jonów żelaza i wanadu do krwi i następnie ich uwolnienie do krwioobiegu. Być może jednak kompleksy o trochę mniejszej lub większej stabilności miałyby jeszcze lepsze właściwości lecznicze. Należy więc opracować taką pochodną hydroksypyronów która będzie miała nieco większą lub mniejszą Aromatyczną Energię Stabilizacji w kompleksie a więc nieco większą lub mniejszą stabilność powstałego kompleksu chelatowego. Można to uzyskać nasycając niektóre wiązania podwójne w hydroksypyronach (zmniejszenie aromatyczności), wprowadzając różne podstawniki do pierścienia pyranowego w hydroksypyronach (zwiększenie lub zmniejszenie możliwej stabilizacji chelatoaromatycznej w zależności od właściwości podstawnika) lub zaproponowanie innego liganda o większej lub mniejszej możliwej do osiągnięcia stabilizacji aromatycznej niż hydroksypyrony. Po przebadaniu na drodze teoretycznej wytypowane kompleksy będą mogły zostać zsyntetyzowane i poddane badaniom pod kątem ich aktywności biologicznej. Planuję zająć się tą tematyką w przyszłości, korzystając z wniosków wyciągniętych podczas przedstawianych w tej rozprawie badań.

Nieco inne podejście należy zastosować w przypadku kompleksów hydroksypyronów z jonami galu i indu, które są proponowane jako nowe radiofarmaceutyki w obrazowaniu medycznym. W tym przypadku radioaktywny izotop metalu pod postacią jego jonu powinien być dostarczony do krwi, ale nie powinien być tam uwolniony, lecz wydalony pod postacią metalokompleksu po wykonaniu badania. W tym wypadku możemy wykorzystać efekt chelatoaromatyczności do maksymalnego zwiększenia stabilności kompleksu chelatowego.

Również tego typu badania będą stanowić kolejny etap moich badań, do ich podjęcia pomocne będą wyniki badań przedstawianych w tej rozprawie. Wskazówkami mogą być na przykład zmiany aromatyczności obserwowane po podstawieniu w hydroksypyronach atomu/atomów tlenu siarką [praca H8]. Praktyczne zastosowanie znajdą być może również związki zawierające selen. Z tego powodu podjąłem również badania nad takimi związkami [praca H6]. Wydaje się, że zjawisko chelatoaromatyczności nie ogranicza się tylko do hydroksypyronów i ich pochodnych. Aby to sprawdzić, w swojej pracy zająłem się także innymi ligandami, np. 8-hydroksychinoliną [praca H16].

Jak widzimy efekt chelatoaromatyczności może zostać zastosowany do modyfikacji trwałości kompleksu chelatowego. Poprzez zwiększenie (zastosowanie ligandów w których następuje chelatoaromatyczna stabilizacja metalokompleksu) lub obniżenie (użycie ligandów o niearomatycznym charakterze, lub takich w których by występowała antyaromatyczna destabilizacja) jego trwałości będzie można starać się otrzymać metalokompleksy o jak najlepszych właściwościach dla konkretnych zastosowań, których przykłady przedstawiono powyżej. Zastosowania takie są tylko przykładowe, można by znaleźć wiele innych zagadnień w których ważne jest podwyższenie albo obniżenie trwałości kompleksu chelatowego. Z powyższych względów badania nad zjawiskiem chelatoaromatyczności mają nie tylko ciekawy aspekt poznawczy ale również bardzo istotny aspekt praktyczny. Jednakże zjawisko chelatoaromatyczności było do tej pory uwzględniane tylko sporadycznie w badaniach nad właściwościami kompleksów metali. Najciekawsze z mojego punktu widzenia prace z tego zakresu omówię poniżej. Problem wpływu jonu metalu na delokalizację elektronów π pojawia się w pracy [5], gdzie opisane jest jak pod wpływem przyłączenia jonu metalu (głównie rutenu) ligandy diiminowe zwiększają swoją stabilność. Ponadto wykazują charakterystyczną dla związków aromatycznych reaktywność, jak również podobne właściwości spektroskopowe w widmach absorpcji elektronowej, absorpcji w podczerwieni i widmach magnetycznego rezonansu jądrowego. Na podstawie rozważań struktury elektronowej i energii orbitalnych autor pokazuje jak jon rutenu może zastąpić w pierścieniu odpowiedni fragment organiczny (np. $H-C^+$). Analizowany jest problem czy wiązanie rutenu wpływa silnie tylko na metalocykliczny pierścień z układem diiminowym (układ sześciu elektronów aromatycznych) czy również na oddalony od jonu metalu pierścień benzenowy (układ 10 elektronów aromatycznych). W celu zbadania czy pierścienie chelatowe posiadają właściwości aromatyczne przebadano indeksami NICS(0) i NICS(1) kilka kompleksów acetyloacetonianu i o-diiminobenzochinonu [6]. Wyniki obliczeń sugerują że pierścienie chelatowe tworzone przez acetyloacetonian z takimi jonami metali jak Pt^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} i Ca^{2+}

nie są aromatyczne. Nieco inny obraz rysuje się dla kompleksów o-diiminobenzochinonu. Kompleksy tego liganda z Pt^{2+} , Ni^{2+} , Ir^{3+} , Rh^{3+} i Os^{2+} nie są aromatyczne. Natomiast znaczna aromatyczność jest przewidywana dla kompleksów z Ru^{2+} (między innymi dla kompleksu opisywanego w pracy [5]). Co ciekawe, aromatyczność pierścienia benzenowego o-diiminobenzochinonu była silnie skorelowana z aromatycznością utworzonego w kompleksie pierścienia chelatowego. Jeżeli pierścień chelatowy był niearomatyczny następowała również znaczna redukcja aromatyczności pierścienia benzenowego liganda. Natomiast w kompleksach rutenu aromatyczność pierścienia benzenowego została zachowana. Takie zachowanie pierścienia benzenowego o-diiminobenzochinonu zostało potwierdzone również indeksem HOMA. Sugerowałoby to że taki układ należy rozpatrywać jako 10 elektronowy układ elektronów π rozciągający się na oba pierścienie, benzenowy liganda i powstały przy tworzeniu kompleksu pierścień metalocykliczny.

Wydaje się że istotnym, a mało zbadanym problemem jest wpływ aromatyczności na chemię związków boru. Można spodziewać się efektów aromatycznych dla wielu grup związków tego pierwiastka. Jednakże zbadano pod tym względem tylko kilka z nich. Ciekawymi przykładami mogą być [7-9]. W badaniach tych jednakże nie używano kryterium geometrycznego. Powodem był chociażby brak w literaturze parametrów metody HOMA dla wiązań zawierających bor. Wyjątkiem dotychczas było tylko wiązanie bor-azot [10]. Z tego względu podjąłem się wyznaczenia parametrów modelu HOMA dla najważniejszych z takich wiązań: bor-węgiel [praca H12] i bor-bor [praca H13]. Otrzymanie parametrów modelu HOMA dla wiązań B-C i B-B otwiera drogę do badań efektów aromatycznych w większości z bardzo dużej ilości związków boru. Obecnie takie badania są w toku.

Metodologia przeprowadzonych badań.

Wyznaczenie składu mieszaniny tautomerycznej może zostać wykonane na drodze eksperymentalnej, na przykład metodami spektroskopowymi (wykonanie widm i analiza natężenia pasm poszczególnych tautomerów). Jednakże szybsze, łatwiejsze i co najważniejsze dające wiarygodne efekty wydaje się obecnie określenie składu mieszaniny tautomerycznej na drodze teoretycznej. Metody chemii kwantowej pozwalają na teoretyczne wyznaczenie energii dla poszczególnych struktur tautomerycznych. Po zaproponowaniu zestawu struktur dla których będą prowadzone obliczenia możemy posłużyć się wieloma dostępnymi programami kwantowo-chemicznymi. Ja posługiwałem się najpopularniejszym z nich, programem Gaussian, obecnie w jego ostatniej wersji Gaussian'09 [11]. Z otrzymanych w wyniku obliczeń wartości energii możemy dowiedzieć się, która struktura jest najtrwalsza, jak

również obliczyć względne różnice energetyczne pomiędzy tautomerami. Wyznaczenie wartości entalpii swobodnej dla badanych struktur pozwala na obliczenie składu mieszaniny tautomerycznej w oparciu o proste równanie:

$$\Delta G = - RT \ln K_T$$

w którym:

- ΔG - różnica energii swobodnej dla reakcji przemiany tautomeru T_A w tautomer T_B , $\Delta G = G_B - G_A$, gdzie entalpia swobodna zdefiniowana jest poprzez równanie $G = H - TS$ (H - entalpia, S - entropia, T - temperatura bezwzględna).
- RT - iloczyn stałej gazowej i temperatury bezwzględnej.
- K_T jest stałą równowagi tautomerycznej pomiędzy dwoma tautomerami (T_A i T_B) jest ilorazem stężeń tych dwóch struktur tautomerycznych w stanie równowagi termodynamicznej. Stała równowagi reakcji tautomeryzacji $T_A \leftrightarrow T_B$ jest zdefiniowana jako $K_T^{T_A - T_B} = \frac{[T_B]}{[T_A]}$.

Dla układu, w którym istnieje więcej niż jedna równowaga tautomeryczna dokładne obliczenie składu mieszaniny tautomerycznej wymaga rozwiązania następującego układu równań:

$$K_T^{T_A - T_B} = \frac{[T_B]}{[T_A]}$$

:

:

$$K_T^{T_C - T_D} = \frac{[T_D]}{[T_C]}$$

$$\sum_{i=1}^n T = 100\%$$

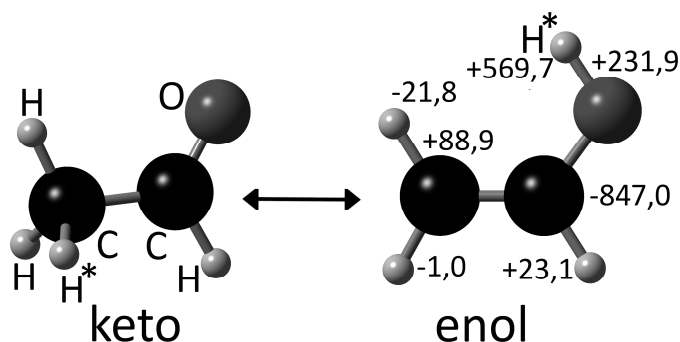
gdzie $\sum_{i=1}^n T$ to suma stężeń wszystkich n rozpatrywanych form tautomerycznych. Opis

zagadnienia wyznaczenia składu mieszaniny tautomerycznej znajduje się w pracy H1.

Znalezienie najtrwalszej formy tautomerycznej i wyznaczenie składu mieszaniny tautomerycznej jest samo w sobie ważnym rezultatem przeprowadzonych badań. Niemniej jednak pozostaje pytanie dlaczego jeden z tautomerów jest trwalszy niż inne. Racjonalizację szeregu trwałości struktur tautomerycznych danego związku można oprzeć na analizie jego struktury. W przypadku badanych przeze mnie ligandów obecność wiązania wodorowego lub

znaczące różnice w aromatyczności pomiędzy tautomerami mogą sugerować większą trwałość jednej ze struktur. Możemy również ilościowo wyznaczyć różnice tych wielkości pomiędzy tautomerami (metody ilościowego wyznaczania aromatyczności omówione są pokrótce w dalszej części tekstu). W celu jeszcze głębszego zrozumienia różnic energetycznych pomiędzy tautomerami zaproponowałem [praca H10] a następnie użyłem [prace H11, H14 i H15] do badanych przeze mnie związków metodę podziału całkowitej energii cząsteczki na wkłady atomowe przy pomocy metody Atomy w Cząsteczkach (AIM) [12-13]. Metoda ta nie jest nowa i została zastosowana wcześniej w badaniach innych problemów fizykochemicznych. Jednak nie była ona stosowana do wyjaśnienia powodów trwałości struktur tautomerycznych. Mając wyznaczone energie atomów, z których składają się badane tautomery mogłem prześledzić jak zmieniają się te energie od tautomeru do tautomeru. Czyli jakie części cząsteczki po przemianie tautomerycznej podwyższyły swoją energię (a więc są czynnikiem destabilizującym dany tautomer), a które ją obniżyły (a więc przyczyniają się do stabilizacji danej struktury i zwiększenia jej stężenia w mieszaninie tautomerycznej).

Istotę działania tej metody możemy prześledzić na przykładzie równowagi keto-enolowej [dane zaczerpnięte z pracy H10]. Równowaga ta, wraz z obliczonymi energiami atomowymi, przedstawiona jest na rysunku poniżej (ulegający przemieszczeniu proton oznaczony jest gwiazdką, różnice energii elektronowych podane są w kJ/mol).



Dla porównywania między sobą energii poszczególnych atomów w różnych tautomerach przyjąłem energie atomowe w najtrwalszym z nich (o najniższej energii) za względne zero. W omawianym przypadku w fazie gazowej struktura keto jest stabilniejsza o 43.6 kJ/mol, B3LYP/6-311++G**). Wyznaczone wartości entalpii swobodnej pozwoliły na oszacowanie wartości stałej równowagi tautomerycznej na $4.04E-9$. A więc w mieszaninie tautomerycznej forma keto występuje w dużej przewadze, formy enolowej jest w niej tylko 0.0000004 %. Porównaniu podlegają względne różnice energii dla tego samego atomu w różnych tautomerach. Po dokonaniu podziału całkowitej energii elektronowej cząsteczki na atomy, od energii atomów tautomerów o wyższej energii odjęto więc (parami) energię

atomów w tautomerze o najwyższej stabilności (oznaczany jako T1). Różnica energii dla atomu w tautomerze Tn (w tym przypadku struktura enolowa) jest zdefiniowana jako $\Delta E = E(Tn) - E(T1)$. Tak zdefiniowana różnica energii przyjmuje wartości dodatnie, gdy dany atom jest stabilniejszy w tautomerze T1, a ujemną w przypadku, gdy niższą (bardziej ujemną) energię dany atom posiada w wyżej energetycznym tautomerze Tn.

W przypadku badanej przez nas równowagi keto-enolowej widzimy że bardzo duża stabilizacja w mniej stabilnej strukturze enolowej dotyczy atomu węgla związanego z tlenem. Stabilizacja ta jest bardzo duża, jednakże jest ona nie tylko równoważona, ale i przeważona przez sumę stabilizacji wszystkich innych atomów (oprócz małej stabilizacji dwóch atomów wodoru w strukturze enolowej) w strukturze keto. Po zsumowaniu wszystkich różnic w energiach atomowych okazuje się że w przypadku izolowanych molekuł struktura ketonowa jest trwalsza o ponad 40 kJ/mol. W ten sam sposób w pracy H10 przebadalem oprócz równowagi keto-enolowej kilka innych podstawowych równowag tautomerycznych.

W oparciu o przedstawione wcześniej kryteria aromatyczności stworzono wiele tak zwanych indeksów aromatyczności. Służą one do ilościowej oceny tego zjawiska. Niektóre z nich stosowałem w prezentowanych badaniach. Są to indeksy:

- **HOMA [14-15]**. Należy do geometrycznych indeksów aromatyczności. Do obliczenia jego wartości potrzebne są długości wiązań w układzie/pierścieniu aromatycznym. Wartość indeksu HOMA obliczamy korzystając z wzoru:

$$HOMA = 1 - \sum_i \frac{\alpha_i}{N} (R_i^{opt} - R_i)^2$$

w którym wskaźnik i numeruje kolejne wiązania w badanym pierścieniu. Wiązania mogą być różnych typów: węgiel – węgiel, węgiel-tlen, etc. We wzorze tym N jest liczbą wszystkich wiązań w badanym układzie, α_i jest stałą (charakterystyczną dla typu wiązania), a R_i długością kolejnego wiązania danego typu. R_i^{opt} jest optymalną długością wiązania aromatycznego dla danego typu wiązania. Wartości indeksu HOMA wynoszą około zera dla związków niearomatycznych i około jeden dla związków w pełni aromatycznych. Ograniczeniem indeksu HOMA jest to że parametry tego modelu wyznaczono do tej pory nie dla wszystkich rodzajów wiązań chemicznych. Z tego względu rozszerzenie indeksu HOMA na nowe związki było jednym z celów prezentowanych badań. W ramach przeprowadzonych badań wyznaczyłem parametry modelu HOMA dla wiązań: węgiel-selen [praca H7], węgiel-bor [praca H12] i bor-bor [praca H13].

- **I₆ [16]**. Inny indeks oparty na geometrycznym kryterium aromatyczności. Jest on jednak starszy i nie tak dobry jak index HOMA. Z tego powodu nie używam go już w swoich badaniach.
- **NICS [17-18]**. Obecnie chyba najbardziej popularny indeks aromatyczności, oparty na magnetycznym kryterium aromatyczności. Początkowo indeks NICS został zdefiniowany jako ujemna wartość absolutnego przesunięcia chemicznego obliczanego na drodze teoretycznej w geometrycznym centrum pierścienia aromatycznego (nieważona średnia współrzędnych atomów ciężkich tworzących badany pierścień). Teraz ten indeks oznaczany jest jako NICS(0). Wyznaczenie indeksu NICS polega więc na przeprowadzeniu na drodze teoretycznej optymalizacji geometrii badanej cząsteczki, wyznaczeniu środka pierścienia aromatycznego (w tym punkcie umieszczamy pomocniczo pseudoatom, który pozwala nam na obliczenie przesunięcia chemicznego w środku pierścienia) i wyznaczeniu na drodze obliczeniowej bezwzględnych przesunięć chemicznych w cząsteczce. Po odczytaniu wartości przesunięcia chemicznego dla środka pierścienia należy jeszcze pamiętać o zmianie znaku. W celu zminimalizowania wpływu elektronów π na obliczoną wartość przesunięcia chemicznego (w aromatyczności interesuje nas głównie przecież zachowanie elektronów π a należy pamiętać że ich gęstość blisko płaszczyzny pierścienia jest najmniejsza podczas gdy gęstość elektronów π jest największa w płaszczyźnie pierścienia) zaczęto wyznaczać indeks NICS jeden angstrom nad płaszczyzną badanego pierścienia (tu gęstość elektronów sigma jest już mała a elektronów π duża. Jest to tak zwany indeks NICS(1)). W chwili obecnej istnieje jeszcze wiele innych odmian indeksu NICS (np. metoda NICS_{scan} zastosowana w pracy H9), jednak nie odgrywają one dużej roli w mojej pracy. Im mniejsza wartość indeksu NICS tym większa aromatyczność. Należy jednak pamiętać że używając indeksów NICS możemy porównywać pomiędzy sobą tylko aromatyczności pierścieni o zbliżonej powierzchni, gdyż rozmiar pierścienia silnie wpływa na bezwzględne wartości indeksów NICS. Związki w pełni aromatyczne powinny mieć indeks NICS równy około minus 9 i mniej.
- **ASE [19]**. Energetyczny indeks aromatyczności. Kryterium energetyczne podnosi wprost najważniejszą cechę związków aromatycznych – ich podwyższona, większa niż wynikałoby to z ich budowy trwałość. Z tego względu wydawałoby się że wyznaczenie energii stabilizacji aromatycznej ASE (Aromatic Stabilization Energy) lub energii rezonansu RE (Resonance Energy) powinno być najlepszą drogą do

wyznaczenia aromatyczności związków chemicznych. Niestety, ASE i RE są zdefiniowane jako różnica energii pomiędzy związkiem aromatycznym a „związkiem odniesienia”. Pod tym pojęciem rozumiemy hipotetyczny związek o takiej samej strukturze, w którym nie zachodziłaby delokalizacja elektronów w pierścieniu aromatycznym. Struktura taka oczywiście nie istnieje, powstaje więc problem dobrego przybliżenia układu odniesienia. Historycznie energie rezonansu obliczano na podstawie danych doświadczalnych (ciepła tworzenia, energie hydrogenacji i inne). Obecnie, korzystając z rozwoju techniki obliczeniowej, wyznaczamy ASE na drodze teoretycznej jako energię odpowiedniej reakcji chemicznej. Istnieje ogromna ilość proponowanych reakcji służących do oszacowania ASE. Ciągłe trwają badania która z nich jest najlepsza. W swojej pracy użyłem metody obliczania ASE opartej na reakcji izomeryzacji. Oczywiście im większa wyznaczona wartość ASE/RE dla związku tym bardziej jest on aromatyczny.

- **H [20]**. Indeks H jest pierwszym z użytych przeze mnie tak zwanych „elektronowych indeksów aromatyczności”. Jest oczywiste, że delokalizacja elektronów π ma swoje odbicie w strukturze elektronowej badanego układu. Wychodząc z tego założenia stworzono w ostatnich latach nową grupę indeksów aromatyczności, tak zwane elektronowe indeksy aromatyczności, których wartości są obliczane wprost z wyznaczonej na drodze analizy funkcji falowej badanego układu molekularnego. Elektronowe indeksy aromatyczności uważane są za teoretycznie najbardziej zaawansowane podejście, niemniej są to rzeczy nowe i potrzeba trochę czasu na zweryfikowanie ich przydatności i wyłonienie najlepszego indeksu tej grupy. Indeks H jest wartością gęstości całkowitej energii w punkcie krytycznym badanego pierścienia, wyznaczoną w ramach metody Atomy w Cząsteczkach. Im większa wartość H tym większa aromatyczność.
- **PDI [21]**. Jest to inny przykład elektronowych indeksów aromatyczności. Jest on średnią wartością indeksów delokalizacji (wyznaczonych w metodzie Atomy w Cząsteczkach) dla atomów w położeniu para. Z tego powodu wyznacza się go tylko dla pierścieni sześciocłonowych. Im większa wartość PDI tym większa przewidywana aromatyczność badanego pierścienia.
- **FLU [22]**. Elektronowy indeks aromatyczności który (korzystając z indeksów delokalizacji) mierzy ilość elektronów współdzielonych pomiędzy wszystkimi sąsiadującymi atomami pierścienia. Formuła FLU jest podobna do wzoru na HOMA. Podobnie jak HOMA, metoda FLU wymaga również wykonania parametryzacji dla

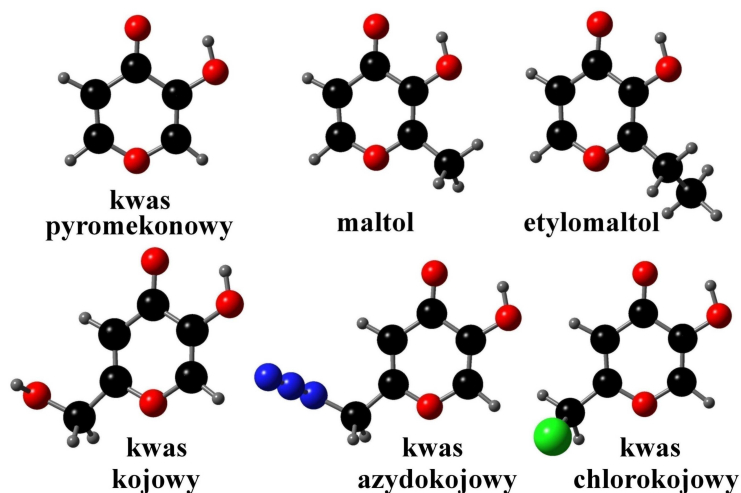
wszystkich rodzajów wiązań w pierścieniu. W przypadku moich badań duży, utrudnieniem jest brak parametryzacji dla wiązania węgiel-tlen (zamiast nich użyto parametrów dla wiązania węgiel-węgiel). Wyznaczenie tych parametrów nie jest łatwe. W tym celu należałoby znaleźć referencyjny, w pełni aromatyczny związek, zawierający w pierścieniu wiązanie węgiel-tlen. Z tego powodu przestałem używać tego indeksu. Im mniejsza obliczona wartość FLU tym większa aromatyczność.

- **I_{ring} [23], MCI [24], KMCI [25]**. Wszystkie te indeksy są elektronowymi indeksami aromatyczności. Bazują na indeksach delokalizacji jednak biorą od razu delokalizację w całym pierścieniu (a nie jak PDI i FLU, które biorą pod uwagę delokalizację pomiędzy parami atomów). W zależności od indeksu brane są pod uwagę różne kombinacje atomów w pierścieniu. Pomimo tego, wszystkie te indeksy dają zwykle bardzo podobne przewidywania co do aromatyczności badanych przeze mnie połączeń. Im większe wartości I_{ring}, MCI i KMCI tym większa delokalizacja elektronów w pierścieniu – aromatyczność.

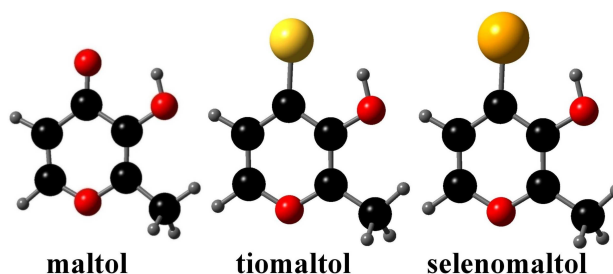
Wyznaczenie aromatyczności wymaga, tak jak w przypadku badań nad tautomerią, obliczenia równowagowej geometrii badanego układu. W przypadku indeksów elektronowych konieczne jest również uzyskanie z obliczeń kwantowo-mechanicznych funkcji falowej. Do otrzymania tych wielkości ponownie przydatny jest program Gaussian [11]. Następnie należy przeprowadzić obliczenia wartości danego indeksu, po którego wartości możemy wnioskować o aromatyczności badanego związku.

Przeglądowe przedstawienie wyników otrzymanych w ramach przeprowadzonych badań.

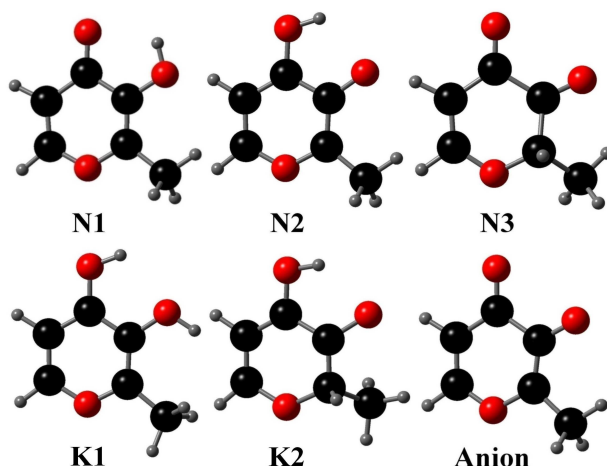
Równowagi tautomeryczne w hydroksypyronach i ich pochodnych siarkowych oraz selenowych. W ramach przeprowadzonych prac przebadalem równowagi tautomeryczne następujących hydroksypyronów: kwasu pyromekonowego, maltolu, etylomaltolu i kwasu kojowego [praca H1] oraz kwasów chlorokojowego i azydokojowego [praca H2]. Struktury tych związków są przedstawione na poniższym rysunku. Jak widzimy różnice pomiędzy badanymi związkami polegają tylko na obecności różnych podstawników wokół atomu tlenu w pierścieniu.



Oprócz samych hydroksypyronów poddałem badaniom kilka tio i seleno pochodnych hydroksypyronów (maltolu). Badania nad tiopochodnymi [praca H8] dotyczyły 7 pochodnych maltolu które otrzymano poprzez zastępowanie wszystkich trzech atomów tlenu w maltolu siarką (3 pochodne jednopodstawione, trzy pochodne z dwoma atomami siarki i jedna pochodna w której wszystkie atomy tlenu zastąpiono siarką). Badania nad tautomerią neutralnych molekuł trzech jednopodstawionych pochodnych selenowych maltolu wykonano przy okazji prac nad syntezą selenomaltolu [praca H6]. Najważniejszymi z tio i selenopochodnych są związki w których podstawienie nastąpiło w grupie ketonowej maltolu. Te związki, razem z maltolem przedstawiam poniżej.



We wszystkich wspomnianych związkach zjawisko tautomerii występuje dla ich neutralnych cząsteczek i kationów powstałych poprzez przyłączenie dodatkowego protonu. W przypadku anionów omawianych związków (powstałych przez odłączenie protonu) możemy, z uwagi na brak labilnego protonu założyć że tautomeria nie będzie występować. Obliczenia pozwalające na określenie najtrwalszej formy tautomerycznej i przybliżone określenie składu mieszaniny tautomerycznej w stanie równowagi (tam gdzie to było możliwe) wykonałem dla wszystkich z nich, za wyjątkiem kationów i anionów selenomaltolu. Najniższej energetyczne struktury tautomeryczne neutralnych i kationowych form hydroksypyronów i ich pochodnych są przedstawione poniżej, na przykładzie maltolu. Na rysunku uwzględniono również strukturę anionową, dla której nie badano równowag tautomerycznych.



Względne wartości energii pomiędzy prezentowanymi tautomerami (wartości wzięte z prac H1, H2 i H8, w kJ/mol) zestawione są w poniższej tabeli. Wyniki przedstawiono dla funkcjonału B1LYP [26] i bazy funkcyjnej 6-311++G** [27], dla której to metody wykonano obliczenia dla największej liczby z prezentowanych związków.

Tautomer	N1	N2	N3	K1	K2
Kwas pyromekonowy	0,0	49,5	48,0	0,0	nieliczony
Maltol	0,0	49,5	62,2	0,0	89,2*
Etylomaltol	0,0	49,4	59,6	0,0	nieliczony
Kwas kojowy	0,0	52,3	44,3	0,0	nieliczony
Kwas azydokojowy	0,0	50,2	45,3	0,0	55,6
Kwas chlorokojowy	0,0	47,0	50,3	0,0	59,1
Tiomaltol	0,0	niestabilny	68,2	0,0	77,4
Selenomaltol	0,0	67,2	67,9	nieliczony	nieliczony

* w artykule źródłowym omyłkowo zamieszczono błędna wartość.

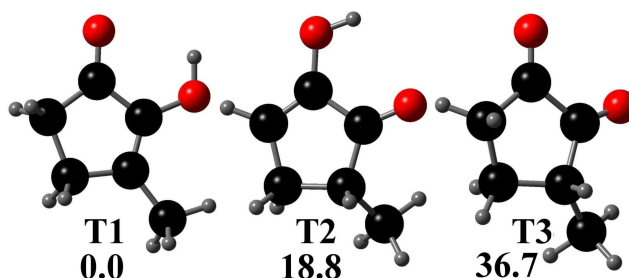
W przypadku neutralnych cząsteczek pokazane są trzy tautomery: struktura ketoenolowa – N1, struktura w której nastąpiło przeniesienie protonu do drugiego egzocyklicznego atomu tlenu – N2 oraz struktura diketonowa – N3. We wszystkich badanych związkach najtrwalszą strukturą jest ketoenolowa struktura N1. Ma ona dużą przewagę energetyczną nad pozostałymi strukturami (N2, N3 i innymi rozpatrywanymi w oryginalnych publikacjach). Będzie więc ona występować w mieszaninie tautomerycznej z bardzo dużą przewagą nad innymi. Różnica w energii pomiędzy tautomerami typu N1 i N2 jest zbliżona dla różnych związków i wynosi około 50 kJ/mol. Większe różnice pomiędzy tautomerami N1 i N2 obserwujemy w przypadku tiomaltolu (gdzie tautomer N2 dość niespodziewanie jest

niestabilny strukturalnie, podczas optymalizacji geometrii proton przeskakuje do sąsiedniego atomu tlenu i tworzy się struktura N1) i selenomaltolu gdzie różnica w energii wzrasta do 67 kJ/mol. Większą zmienność we względnych energiach można zaobserwować pomiędzy tautomerami N1 i N3. W zależności od tego czy ta różnica jest mniejsza czy większa, struktura diketonowa jest drugą lub trzecią pod względem energii strukturą w badanych związkach. Otrzymany wniosek, że hydroksypyrony występują w formie tautomeru N1 został zweryfikowany w oparciu o dostępne dane krystalograficzne i spektroskopowe (tam gdzie to było możliwe, dotychczas tylko dwie z możliwych pochodnych siarkowych i jedna pochodna selenowa maltolu zostały zsyntetyzowane). Przeprowadzona przez mnie dokładna analiza widm molekularnych maltolu (absorpcja w podczerwieni, rozpraszanie Ramana, magnetyczny rezonans jądrowy) w pełni potwierdziła, że maltol występuje w tej postaci [praca 16 w spisie prac z Listy Filadelfijskiej opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. Wykonano również badania polimorfizmu maltolu w oparciu o klastry zbudowane na bazie tautomeru N1 [praca 7 w spisie prac z Listy Filadelfijskiej opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora]. Porównanie teoretycznych i eksperymentalnych widm dla pochodnych selenowych przedstawiono w pracy H6. Również te dwa badania potwierdziły wyznaczoną teoretycznie największą trwałość struktury ketoenolowej hydroksypyronów i ich pochodnych.

Sytuacja dla kationów hydroksypyronów jest bardziej skomplikowana. Większa liczba labilnych protonów skutkuje w większej liczbie potencjalnych struktur tautomerycznych. W pracy H1 pominięto niektóre z nich. W pracy H2 wzięto pod uwagę nieco inny, jak się okazało, lepszy zestaw tautomerów, co potwierdzono wynikami dla maltolu i jego tiopochodnych z pracy H8. Zawsze jednak najniższą energetycznie strukturą jest tautomer K1, w którym protonowanie zachodzi na grupie ketonowej tautomeru N1. Przechodząc od jednego hydroksypyronu do drugiego obserwujemy dość dużą zmienność w różnicach energii pomiędzy K1 a drugą w kolejności strukturą K2. Jest ona jednak generalnie większa aniżeli różnica pomiędzy N1 i N2. W związku z tym z praktycznego punktu widzenia można przyjąć że tylko tautomery typu K1 występują w przypadku kationowych form hydroksypyronów. Płynący z rozważań teoretycznych wniosek o dużo większej stabilności struktury K1 nad innymi tautomerami kationów hydroksypyronów potwierdziłem poprzez porównanie z dostępnymi danymi krystalograficznymi i otrzymanymi przez nas danymi spektroskopowymi [ponownie praca 16 w spisie prac z Listy Filadelfijskiej opublikowanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora].

W przypadku maltolu przeprowadzono, w ramach pracy H8, obliczenia energii prezentowanych struktur tautomerycznych w środowisku wodnym przy użyciu modelu PCM. Wnioski wyciągnięte na podstawie tych obliczeń okazały się podobne do omówionych powyżej wyników dla izolowanych cząsteczek.

Równowagi tautomeryczne w Hmcp. Hmcp (2-hydroksy-3-metylo-2-cyclopenten-1-on) jest związkiem dość podobnym do opisanych powyżej hydroksypyronów. Ugrupowanie służące tak hydroksypyronom jak i Hmcp do łączenia się z jonami metali (tlen grupy ketonowej - dwa łączące atomy węgla z pierścienia – deprotonowana grupa hydroksylowa – tak zwana grupa OCCO) jest takie samo. Są jednak również znaczące różnice. Pierścień w cząsteczce Hmcp jest pięcioczłonowy i ma inny, dużo bardziej nasycony charakter niż w hydroksypyronach (z tego względu nie badałem w Hmcp aromatyczności). Obliczenia przeprowadziłem dla pięciu możliwych tautomerów obojętnej elektrycznie molekule Hmcp [praca H10]. Trzy struktury o najniższej energii, wraz z różnicami energetycznymi (obliczonymi metodą B3LYP/6-311++G**) pomiędzy najtrwalszym tautomerem T1 a innymi tautomerami, przedstawiłem na poniższym rysunku.

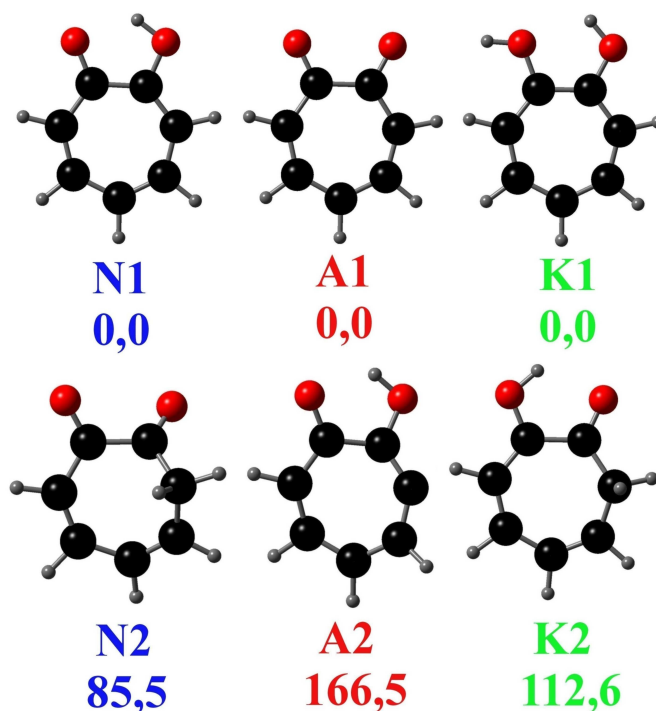


Porównując przedstawione powyżej struktury tautomeryczne Hmcp i omawiane wcześniej struktury hydroksypyronów można zauważyć że, pomimo różnic strukturalnych pomiędzy tymi związkami, tautomery te jak i ich szereg energetyczny są podobne. Najtrwalszym tautomerem Hmcp jest struktura ketoenolowa, potem idą struktury z przeniesionym protonem i diketonowa. Szereg względnych energii jest taki sam, natomiast różnice pomiędzy najtrwalszym tautomerem a wyżej energetycznymi strukturami są mniejsze, o około połowę. Dla Hmcp przeprowadzono podział całkowitej energii elektronowej tautomerów pomiędzy tworzące je atomy. Obliczenia te pokazały że najważniejsze dla względnej stabilności tautomerów Hmcp są zmiany energii atomowych w grupie OCCO. Ważna jest również zmiana energii atomu wodoru, gdy przesuwa się on z grupy OH do atomu węgla w pierścieniu. Widma molekularne Hmcp i ich porównanie z widmami obliczonymi dla tautomeru T1 zamieszczone są również w pracy H10. Dowodzą one że w eksperymencie

widoczny jest tylko ketoenolowy tautomer Hmcp oznaczony jako T1. Taki sam wynik dało porównanie z dostępnymi w literaturze danymi krystalograficznymi.

Równowagi tautomeryczne w tropolonie. Tropolon, podobnie jak Hmcp wykazuje strukturalne podobieństwa i różnice w stosunku do hydroksypyronów. Tropolon, podobnie jak hydroksypyrony i Hmcp wiąże jony metali za pomocą deprotonowanej grupy OCCO. W przypadku tropolonu mamy jednak do czynienia z pierścieniem siedmioczłonowym. Charakter tego pierścienia jest nienasycony, a sam tropolon jest znany jako niebenzoidowy układ aromatyczny (potwierdzające te oczekiwania badania nad aromatycznością różnych form tropolonu i jego metalokompleksów zostały już przeze mnie ukończone, aczkolwiek nie są one jeszcze opublikowane).

W swoich badaniach [praca H15] uwzględniłem zjawisko tautomerii w neutralnej (cztery struktury tautomeryczne) anionowej (również cztery struktury) oraz kationowej (trzyście struktur) formie tropolonu. Poniżej zamieszczam po dwa tautomery o najniższej energii dla każdej z tych form.

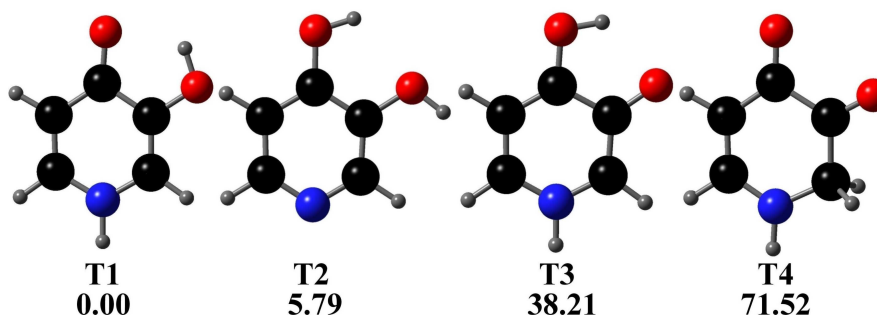


Wszystkie najniżej energetyczne struktury tropolonu (górny rząd rysunku) są płaskie. Przynajmniej na poziomie obliczeń które zastosowałem, czyli DFT. Inni Autorzy stosując inne metody obliczeniowe, otrzymali te struktury jako minimalnie odkształcone od płaszczyzny. Płaskość najniżej energetycznych struktur tropolonu sugeruje, że ważnym czynnikiem stabilizującym ich strukturę powinna być aromatyczność. Jak wiemy, płaskość pierścienia nie jest warunkiem koniecznym występowania aromatyczności, jednak dla

pierścieni płaskich aromatyczność wykazuje zwykle największą możliwą wartość. Drugim ważnym czynnikiem mającym wpływ na to który tautomer ma najniższą energię jest międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe. Duże różnice energii pomiędzy tautomerem o najniższej energii a drugim kolejności (85,5 kJ/mol dla neutralnej cząsteczki, 112,6 kJ/mol dla anionu i aż 166,5 kJ/mol dla kationu, poziom obliczeń B3LYP/6-311++G**) oznaczają że praktycznie tylko te najniżej energetyczne struktury są obecne w mieszaninach tautomerycznych tropolonu, jego anionu i kationu. Analiza obliczonych metodą Atomy w Cząsteczkach energii atomowych dla wszystkich badanych tautomerów sugeruje że decydujące znaczenie dla ich względnej stabilności mają zmiany energii dla dwóch atomów węgla grupy OCCO. Są one silnie stabilizowane dla struktur z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Wyznaczone przeze mnie najtrwalsze struktury tautomeryczne dla różnych form tropolonu są zgodne z wszystkimi dostępnymi w literaturze danymi eksperymentalnymi i wynikami teoretycznymi otrzymanymi przez innych Autorów.

Równowagi tautomeryczne w najprostszym hydroksypirydynonie – 3-hydroksypirydyn-4-onu: Dla wszystkich omawianych do tej pory równowag tautomerycznych mieliśmy do czynienia z następującą sytuacją: jeden spośród wszystkich rozpatrywanych tautomerów miał energię dużo niższą niż pozostałe i w związku z tym stanowił on praktycznie 100% mieszaniny tautomerycznej. W przypadku związku który chce teraz przedstawić sytuacja jest zgoła inna. „Katalizatorem” powstania pracy H14 była informacja od doktora Mohammadpoura z Uniwersytetu w Isfahanie, że w swoich badaniach obserwuje on związek który, jak wynika z danych otrzymanych metodą NMR, istnieje pod postacią dwóch struktur tautomerycznych. Jak wynikało z integracji sygnałów spektralnych stężenie tych dwóch struktur było prawie równe. Związek o którym była mowa jest pochodną układu 3-hydroksypirydyn-4-onu. W swoich badaniach od dawna planowałem badania nad tautomerią hydroksypirydynonów. Związków o dużym znaczeniu w terapii talasemii a przy tym bardzo podobnych strukturalnie do hydroksypyronów. Przeprowadziliśmy nawet wstępne badania nad tautomerią deferipronu czyli 1,2-dimetylo-3-hydroksypirydy-4-onu (praca numer 1 z listy publikacji spoza Listy Filadelfijskiej, po uzyskaniu stopnia naukowego doktora). Chemia hydroksypirydynonów była również tematem pracy doktorskiej której byłem opiekunem naukowym. Zainspirowany przedstawionym materiałem postanowiłem że powinniśmy przyjrzeć się bliżej macierzystemu układowi wszystkich hydroksypirydynonów – cząsteczce 3-hydroksypirydyn-4-onu. Przeprowadzone obliczenia potwierdziły hipotezę że badany układ powinien występować pod postacią dwóch tautomerów o zbliżonym stężeniu w mieszaninie

tautomerycznej. Cztery z badanych tautomerów o najniższej energii są zaprezentowane na rysunku (względne energie podane na rysunku otrzymano dla metody BHandHLYP/6-311++G**).



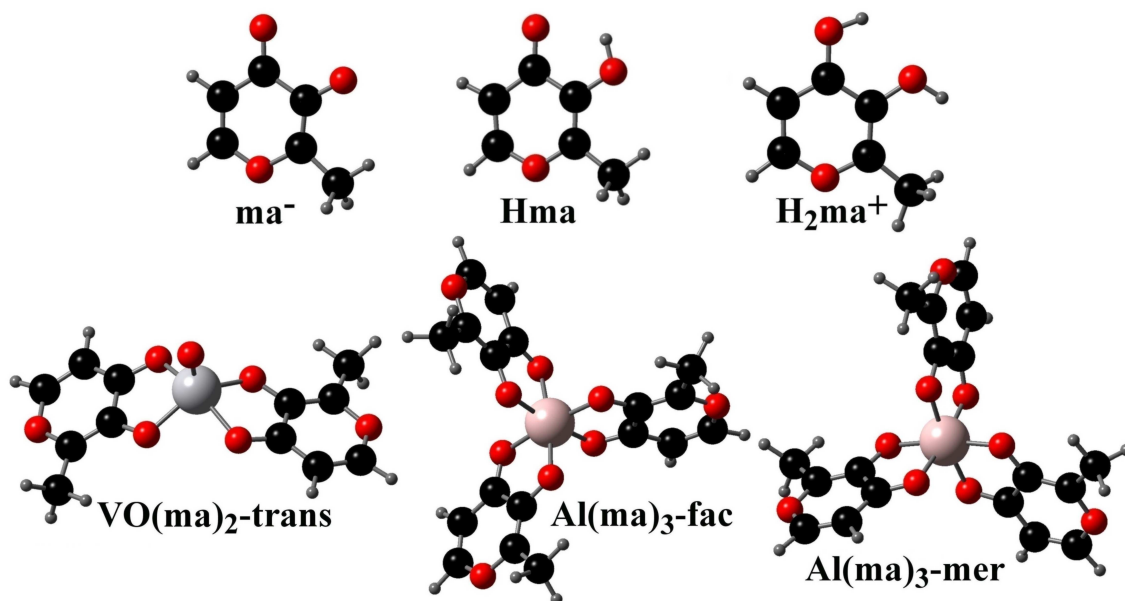
Tautomery oznaczone powyżej jako T3 i T4 mają zbyt wysokie energie aby móc zaistnieć w mieszaninie tautomerycznej w obserwowalnych stężeniach. Dwa najniżej energetyczne tautomery badanego związku to struktura 3-hydroksypyrydyn-4-onu (T1) i orto-dihydroksypyrydyny (T2). Tautomer T2 jest niemożliwy w przypadku deferipronu, gdzie z azotem w pierścieniu związana jest grupa metylowa która nie może się przemieszczać tak łatwo jak proton. W celu dokładnego określenia która z tych struktur ma niższą energię przeprowadziłem dla nich obliczenia wieloma metodami chemii kwantowej. Metody DFT przewidują, czasami nawet dużo niższą energię dla struktury T1. Z drugiej strony, obliczenia metodami HF i MP2 faworyzują minimalnie strukturę T2. Najbardziej precyzyjne spośród użytych przez mnie metod, metody Gn i CBS przewidują większą stabilność dla 3-hydroksypyrydyn-4-onu, około 5 kJ/mol. W celu przeprowadzenia dalszych obliczeń (siły wiązania wodorowego, aromatyczności, obliczeń metodą Atomy w Cząsteczkach) starałem się wybrać taki funkcjonal DFT który potrafi przewidzieć taką różnicę energii jak metody Gn i CBS. Ponieważ, o ile wierzyć w wyniki metod Gn i CBS, „czyste” metody DFT zaniżają dużo energię T1, a metody oparte na metodzie HF ją nieco zawyżają to należało wybrać tak zwany funkcjonal hybrydowy, w którym jest dość znaczny udział metody HF. Funkcjonałem który dał oczekiwany wynik okazał się funkcjonal BHandHLYP.

Analiza struktur T1 i T2 prowadzi do wniosku że są one stabilizowane przez różne efekty. Tautomer T1 powinien być stabilizowany poprzez obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Z kolei tautomer T2 jest pochodną pirydyny, związku o silnej aromatyczności i powinien być stabilizowany poprzez ten efekt. Aromatyczność T1 powinna być dużo mniejsza. Przeprowadzone obliczenia kilkoma indeksami aromatyczności w pełni potwierdziły te przypuszczenia. Na pierwszy rzut oka, może wydawać się że międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe występuje również w tautomerie T2. Jednak w trakcie obliczeń okazało się że jest to wiązanie bardzo słabe, tak słabe że np. metoda Atomy

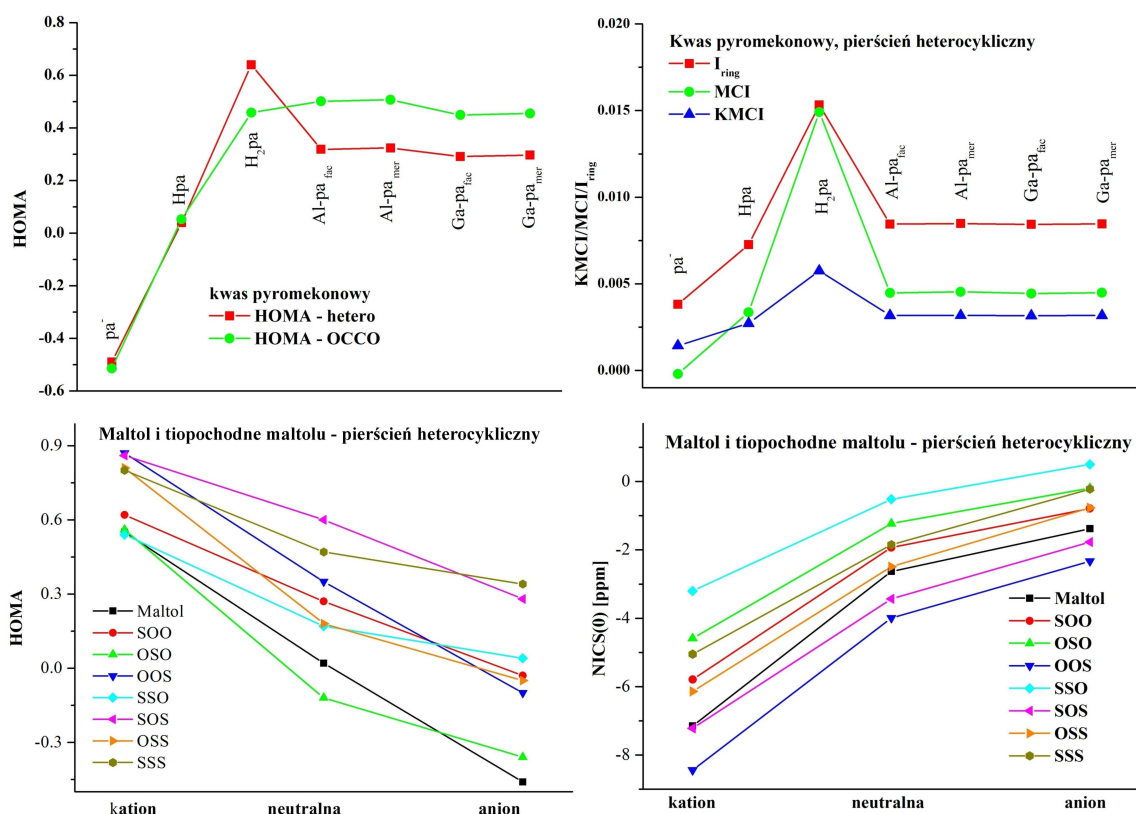
w Cząsteczkach nie potrafi go wykryć (brak punktu krytycznego wiązania pomiędzy wodorem a tlenem w mostku wodorowym). Konkurencja pomiędzy stabilizującym wpływem wiązania wodorowego w tautomerze T1 a aromatycznością w tautomerze T2 jest powodem zbliżonej stabilności obu struktur. Zjawisko to nie występuje w hydroksypirydynach, w których z atomem azotu w pierścieniu związany jest inny podstawnik niż wodór, np. równowagi tautomeryczne w deferipronie są zbliżone do tych w hydroksypyronach. Analogiczny do hydroksypyronów obraz równowag tautomerycznych dostalibyśmy również w przypadku cząsteczki 3-hydroksypirydyn-4-onu, gdyby nie występował w nim tautomer T2 (dihydroksypirydyna). Rozkład energii całkowitej na wkłady atomowe metodą Atomy w Cząsteczkach ponownie pokazał jak ważne są zmiany energii atomów węgla grupy OCCO powodowane występowaniem lub brakiem wiązania wodorowego. Dodatkowo okazało się, że obecność wodoru przy atomie azotu w pierścieniu silnie stabilizuje ten atom oraz oba związane z nim atomy węgla w tautomerie T1. Niestety, nie znaleziono do chwili obecnej w literaturze żadnych danych eksperymentalnych dla omawianego w tym rozdziale macierzystego związku hydroksypirydynonów. Nie można więc było zweryfikować otrzymanych teoretycznie wyników w oparciu o dane eksperymentalne.

Aromatyczność w wybranych hydroksypyronach i ich metalokompleksach.

Aromatyczność pierścieni heterocyklicznych i delokalizacja elektronów w grupie OCCO odpowiedzialnej za wiązanie jonów metali w różnych formach hydroksypyronów i ich pochodnych siarkowych oraz wybranych metalokompleksów badałem w pracach H3, H4, H5, H8 i H9. Badane związki przedstawiłem na przykładzie różnych form maltolu (anion ma^- , obojętna cząsteczka Hma, kation H_2ma^+) oraz jego kompleksów z jonami oksowanadu(IV) i glinu. W przypadku glinu rozpatrzono dwa możliwe izomery „facial” ($Al(ma)_3$ -fac) i „meridional” ($Al(ma)_3$ -mer). Nie zaobserwowano jednak żadnej znaczącej różnicy w aromatyczności pomiędzy tymi izomerami. Dlatego też zwykle przedstawiane są one tylko dla jednego z izomerów. W przypadku kompleksu oksowanadu badania przeprowadzono tylko dla izomeru „trans”, który jest obecny w kryształach tego związku.



Wybrane wykresy z oryginalnych prac przedstawiające obliczone indeksy aromatyczności metodami B3LYP i B1LYP (obie metody dają bardzo zbliżone wyniki) w bazie 6-311++G** dla badanych związków przedstawiam poniżej.



Otrzymane różnymi indeksami aromatyczności wyniki dla różnych form hydroksypyronów (kwas pyromekonowy, maltol, etylomaltol) pokazują że w tych związkach wzrost aromatyczności w pierścieniu heterocyklicznym jest skorelowany z ładunkiem. To znaczy, najniższa jest aromatyczność anionów (aromatyczność bliska zero lub nawet lekka

antyaromatyczność, w zależności od indeksu), średnią aromatyczność mają neutralne cząsteczki a największą kationy (kationy możemy zaliczyć do związków wysoce aromatycznych). Tak samo wyglądają zmiany aromatyczności w pierścieniach heterocyklicznych dla tiopochodnych maltolu. W zależności od miejsca podstawienia tlenu siarką aromatyczność trochę wzrasta bądź maleje, dalej jednak szereg aromatyczności aniony < neutralne cząsteczki < kationy jest zachowany. Taki szereg aromatyczności możemy uzasadnić na kilka sposobów. Możemy rozpatrywać zmiany populacji elektronowych w pierścieniu, wraz ze zmianą ładunku całkowitego układu. Gdy liczba elektronów zbliża się do liczby określonej przez regułę Hückla aromatyczność rośnie, gdy się oddala – maleje. Możemy również brać pod uwagę rozkład procentowe struktur rezonansowych w różnych formach hydroksypyronów. Zmiany aromatyczności możemy również skorelować z obecnością wiązań podwójnych związanych z pierścieniem heterocyklicznym. Obecność takiego wiązania powoduje lokalizację wiązań w pierścieniu i przez to spadek aromatyczności. Efekt taki został opisany dla zasad DNA i RNA związanych z sobą wiązaniem wodorowym [28]. W przypadku anionów hydroksypyronów i ich tiopochodnych mamy dwa takie wiązania (dwie grupy C=O wychodzące z pierścienia). Powoduje to znaczną lokalizację elektronów π w ich pierścieniach. W neutralnych molekułach hydroksypyronów do jednej z tych grup przyłącza się wodór a wiązanie podwójne węgiel - tlen zamienia się w pojedyncze. Powoduje to wzrost aromatyczności. W kationie nie mamy już żadnego wiązania podwójnego wychodzącego z pierścienia, co uzasadnia wysoką aromatyczność form kationowych. Badano również poziom delokalizacji w grupie OCCO. Również w tym przypadku obserwujemy ten sam szereg, delokalizacja elektronów w anionach jest mniejsza niż w neutralnych cząsteczkach, największa delokalizacja jest w kationach.

Odstępstwa od wyżej wspomnianego szeregu aromatyczności/delokalizacji elektronów są incydentalne. Dotyczą one indeksu ASE (prawdopodobnie odpowiadają za to typowe dla tego indeksu problemy z definicją właściwego dla wszystkich badanych połączeń niearomatycznego związku odniesienia) oraz dla indeksu FLU (prawdopodobnie jest to efekt użycia dla wiązania węgiel-tlen w pierścieniu parametrów dla wiązania węgiel-węgiel z powodu braku parametrów dla wiązania węgiel-tlen). Różnice pomiędzy aromatycznościami tych samych form różnych hydroksypyronów są pomijalne, generalnie ten sam poziom aromatyczności obserwuje się w kwasie pyromekonowym, maltolu i etylomaltolu. Aromatyczność jest lekko modyfikowana w przypadku tiopochodnych. Najbardziej znaczącym efektem jest wzrost aromatyczności w pierścieniu heterocyklicznym, jeżeli obecna jest w nim siarka. Wyznaczone w pracy H7 parametry modelu HOMA dla wiązania węgiel-

selen pozwoliły nam przebadać aromatyczność wszystkich siedmiu selenopochodnych maltolu. Wyniki te nie zostały niestety dotąd opublikowane. Aromatyczność związków selenowych nie różni się znacząco od aromatyczności pochodnych siarkowych.

Po dokładnym przebadaniu zmian aromatyczności różnych form liganda przyjrzyjmy się jak na tym tle wygląda aromatyczność w ich metalokompleksach. Zamieszczone powyżej wykresy (jak również reszta wykresów zawartych w oryginalnej pracy H9) pokazują, że heterocyklicznych pierścienie badanych ligandów w ich metalokompleksach są aromatyczne. Jest ona nieco niższa niż aromatyczność formy kationowej. A więc jest ona dużo wyższa aniżeli aromatyczność formy anionowej, która bierze udział w reakcji kompleksowania. Takie zmiany w aromatyczności podczas tworzenia kompleksu (duży wzrost aromatyczności) oznacza że tworzony kompleks jest stabilizowany poprzez efekt chelatoaromatyczności, gdyż jak wiemy wzrost aromatyczności jest związany z energią stabilizacji. Jednakże efekt ten dotyczy tylko pierścieni heterocyklicznych. Pierścienie z jonami metali pozostają niearomatyczne, nawet jeżeli grupa OCCO charakteryzuje się wysokim poziomem delokalizacji elektronów (aby mówić o aromatyczności delokalizacja musi zachodzić w całym pierścieniu, a nie tylko w jego części). Na rysunku przedstawiono wyniki dla kompleksów glinu i galu, jednak analogiczne wyniki otrzymano dla kompleksów indu i oksowanadu. Generowana podczas przyłączenia jonu metalu energia stabilizacji aromatycznej powinna podnosić stabilność metalokompleksów hydroksypyronów. Wstępne obliczenia energii stabilizacji w metalokompleksach hydroksypyronów dały wartość około 45 kJ/mol na jedną resztę hydroksypyronu w metalokompleksie [praca 12 w spisie prac spoza Listy Filadelfijskiej po otrzymaniu stopnia naukowego doktora]. Efekt ten może być użyty do zmiany stabilności związków kompleksowych, który powinien być różny w zależności od ich zastosowań. Zmianę wielkości efektów aromatycznych w związkach kompleksowych hydroksypyronów można spowodować poprzez wprowadzenie podstawników do pierścienia heterocyklicznego i/lub poprzez nasycenie jednego lub dwóch wiązań w tym pierścieniu. Można również próbować znaleźć inne ligandy, w których efekty chelatoaromatyczne mogą być większe lub mniejsze.

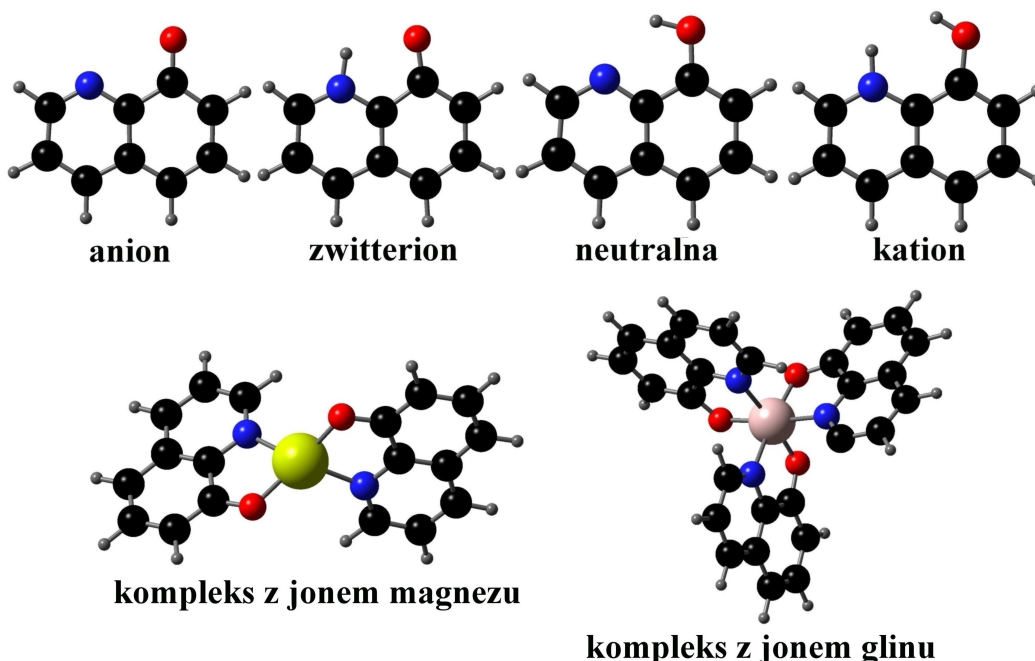
W przeprowadzonych obliczeniach zaobserwowano efekty związane z użytą bazą funkcyjną. W zależności od użytej bazy otrzymywano różne wartości indeksów aromatyczności. W szczególności dotyczy to obliczeń dla kompleksów oksowanadu, gdzie ze względu na właściwości wanadu użyto bazy funkcyjnej LANL2DZ posiadającą efektywne potencjały rdzenia (ang. Effective Core Potential). Baza ta oddaje gorzej długości wiązań i w związku z tym zaburzone są silnie bezwzględne wartości indeksów aromatyczności,

aczkolwiek względne wartości dalej układają się we wspomniany szereg aromatyczności. Największą zależność od użytej bazy funkcyjnej wykazuje indeks HOMA (zależy on wprost od obliczonych długości wiązań). Występowanie tej niekorzystnej zależności spowodowało ostatnio naszą propozycję aby parametry indeksu HOMA obliczać teoretycznie dla tej samej metody i bazy funkcyjnej jaka jest użyta do obliczania geometrii badanych związków [praca numer 39 w spisie prac z Listy Filadelfijskiej po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, nieuwzględniona we wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego].

Porównanie otrzymanych w przeprowadzonych badaniach wniosków na temat aromatyczności kompleksów hydroksypyronów i płynącej z tego ich zwiększonej stabilności nie jest łatwa. Pewną weryfikacją jest analiza długości wiązań w tych kompleksach (geometryczne kryterium aromatyczności) i przesunięć obserwowanych w widmach ^1H NMR (kryterium magnetyczne). Specyficzne przesunięcia chemiczne protonów związanych z pierścieniami aromatycznymi są uważane za (niedoskonały) wskaźnik aromatyczności. Takie analizy zostały przeze mnie wykonane i dały pozytywny wynik, co do aromatyczności pierścieni heterocyklicznych liganda w kompleksach chelatowych hydroksypyronów. Inną formą weryfikacji jest porównanie dostępnych w literaturze stałych trwałości metalokompleksów hydroksypyronów ze stałymi trwałości dla kompleksów hydroksypirydynonów. Najłatwiej jest to zilustrować na przykładzie różnych metalokompleksów maltolu (hydroksypyron) i deferipronu (hydroksypirydynon), dla których jest najwięcej danych eksperymentalnych. Dane eksperymentalne jasno wskazują że, dla danego jonu metalu, zawsze trwalszy jest kompleks deferipronu. Przeprowadzone obliczenia pokazały znikome różnice w geometrii wiązania jonu metalu, sile jego wiązania, rozkładzie ładunku w kompleksie, właściwościach punktów krytycznych wiązania ligand –metal w metodzie Atomy w Cząsteczkach, jak również w populacjach elektronowych disynaptycznych basenów ligand-metal w metodzie ELF (Electron Localization Function). Jediną istotną różnicą było to, że trwalsze (co potwierdzono obliczeniami zmian energii podczas reakcji kompleksowania) kompleksy deferipronu mają wyższy poziom aromatyczności aniżeli kompleksy maltolu. Jest to zrozumiałe, pierścienie zawierające azot mają prawie zawsze większą aromatyczność niż pierścienie zawierające tlen). Tak więc istniejąca różnica w stabilności w badanych kompleksach może zostać wyjaśniona poprzez różny poziom aromatyczności w nich Omawiane wyniki zostały ostatnio przedstawione jako doniesienie konferencyjne zaprezentowane w 2012 roku na konferencji w Gironie (poster 39 w spisie posterów prezentowanych po otrzymaniu stopnia naukowego doktora)].

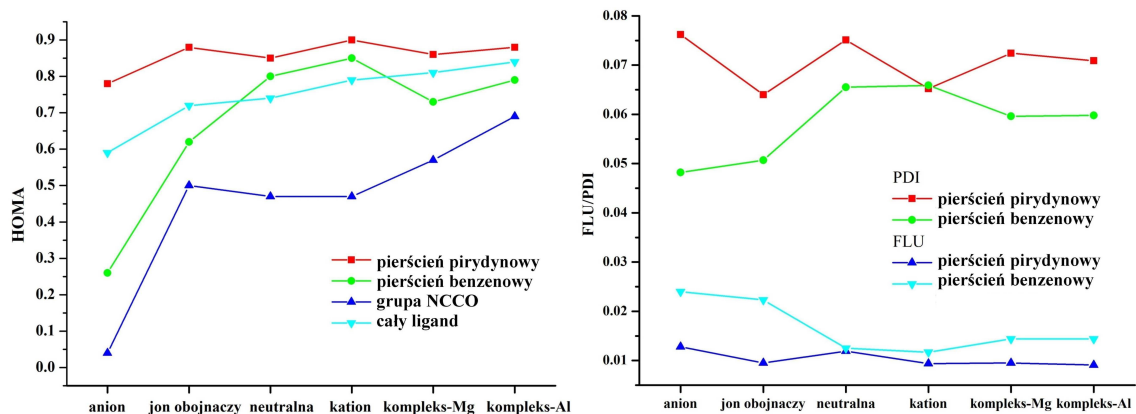
Aromatyczne właściwości 8-hydroksychinoliny i jej wybranych metalokompleksów.

Jednym ze sposobów na zmianę wielkości stabilizacji aromatycznej w kompleksach metali było zastąpienie hydroksypyronów poprzez inne ligandy. Badania takie przeprowadzono w tej chwili dla kilku ligandów, opublikowano dla jednego z nich, 8-hydroksychinoliny [praca H16]. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku hydroksypyronów, badaniom poddano różne formy liganda i jego metalokompleksy, z glinem i magnezem. Wybór metali podyktowany był ich względną łatwością obliczeniową (metale z głównych grup układu okresowego z małą ilością elektronów), ponadto kompleks z glinem ma ważne znaczenie praktyczne – jest stosowany w produkcji diod emitujących światło. W stosunku do hydroksypyronów, 8-hydroksychinolina ma jeszcze jedną stabilną strukturę – jon obojniczy (zwitterjon). Akurat ta struktura nie ma decydującego znaczenia dla potencjalnych właściwości chelatoaromatycznych tego związku, ale również ona została włączona do badań. Wszystkie badane struktury zamieszczone są na rysunku, za wyjątkiem izomeru mer kompleksu z glinem (ponieważ tak jak w przypadku hydroksypyronów izomery mer i fac mają takie same właściwości aromatyczne). Związek z magnezem ma strukturę tetraedryczną, w związku z czym nie on izomerów cis i trans.



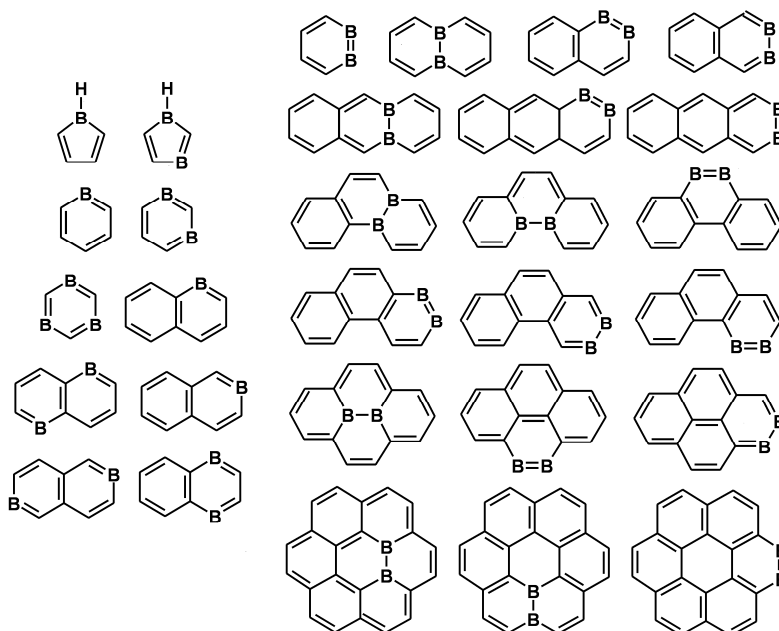
Niektóre z wyników z pracy H16 zamieszczono na poniższych wykresach. Po pierwsze możemy zaobserwować, że tworzące 8-hydroksychinolinę pierścienie, benzenowy i pirydynowy, mają różne właściwości aromatyczne. Aromatyczność pierścienia pirydynowego utrzymuje się, mniej więcej, na tym samym poziomie, niezależnie od formy badanego liganda. Natomiast aromatyczność pierścienia benzenowego zachowuje się podobnie do

pięścienia pyranowego w hydroksypyronach. Rośnie ona od kationu, poprzez jon obojnaczy, i obojętną cząsteczkę do kationu a aromaticzność pierścienia benzenowego w metalokompleksach jest nieco niższa niż w kationie. Od anionu do kationu rośnie również delokalizacja elektronów w grupie NCCO – odpowiednik grupy OCCO w hydroksypyronach. W sumie aromaticzność całego ligandu rośnie, od anionu do kompleksów metali – linia jasnoniebieska na wykresie poniżej, przedstawiającego wyniki dla modelu HOMA. Zaprezentowane wyniki pokazują, że kompleksy 8-hydroksychinoliny są kolejnym przykładem chelatokompleksów metali w których zachodzi stabilizacja aromaticzna. Będzie ona prawdopodobnie jednak mniejsza niż dla hydroksypyronów, ponieważ dla 8-hydroksychinoliny mniejsza jest różnica aromaticzności pomiędzy resztą liganda w kompleksie a anionem który bierze udział w reakcji kompleksowania.



Aromaticzność wybranych związków boru. Jednym z zadań wykonanych w ramach prezentowanego osiągnięcia było umożliwienie obliczeń metodą HOMA dla związków boru. Wyniki tych badań przedstawione są w pracach H12 i H13. Pierwszym etapem pracy było wyznaczenie parametrów modelu HOMA dla wiązań bor-węgiel i bor-bor. Parametry te wyznaczyłem dla wiązania bor-węgiel w oparciu o dane krystalograficzne (tak jak to było wykonywane dla wszystkich poprzednich wiązań parametryzowanych w modelu HOMA) i równoległe w oparciu o teoretycznie obliczone przy pomocy dobrej klasy metody teoretycznej (MP2/aug-cc-pVQZ) długości wiązań bor-węgiel (pojedynczego i podwójnego). Pokazałem że oba podejścia dają praktycznie te same rezultaty. Jest to ważny wynik, ponieważ jest wiele rodzajów wiązań dla których warto otrzymać parametryzację dla modelu HOMA, a dla których brak jest odpowiednich danych krystalograficznych. W przypadku wiązania bor-bor, z powodu braku odpowiednich danych krystalograficznych, parametryzację wykonano tylko w oparciu o teoretyczne długości wiązań pojedynczego i podwójnego bor-bor dla związków modelowych na tym samym poziomie obliczeń jak dla wiązania węgiel - bor. Następnie

obliczone parametry wykorzystałem do zbadania aromatyczności szeregu pokazanych na poniższym rysunku modelowych związków zawierających bor.



Wyniki przeprowadzonych badań pokazały, że w zależności od topologii, wprowadzenie jednego lub kilku pojedynczych atomów boru może mieć mały bądź duży wpływ na aromatyczność badanego węglowodoru. Ogólnie można powiedzieć że aromatyczność związków dotowanych atomami boru jest dużo bardziej zmienna aniżeli aromatyczność macierzystych węglowodorów lub analogicznych związków zawierających azot. Wprowadzenie pary atomów boru do struktury węglowodoru zawsze zaburza aromatyczność pierścienia w którym nastąpiło takie podstawienie. Czasami modyfikacja ta jest bardzo znaczna, właściwości związku zmieniają się z aromatycznych na silnie antyaromatyczne. Przy większych węglowodorach okazuje się czasami, że wprowadzenie pary bor-bor powoduje zwiększenie aromatyczności pierścienia położonego daleko od miejsca podstawienia borem. W pracy pokazano, że uzyskane metodą HOMA aromatyczności modelowych związków boru korelują dobrze z poziomami aromatyczności określonymi za pomocą innych metod, w szczególności z najbardziej popularnym indeksem NICS. Otrzymanie parametrów dla wiązań bor-węgiel i bor-bor pozwala na zastosowanie metody HOMA do wielkiej ilości związków boru. Tak więc, prezentowane wyniki należy traktować jako wstęp do szeroko zakrojonych badań nad aromatycznością tych związków.

Podsumowanie, najważniejsze osiągnięcia w ramach zakresu badań przedstawianych we wniosku o przeprowadzenie procesu habilitacyjnego:

- Zwrócenie uwagi na wpływ efektów aromatycznych na stabilność badanych kompleksów chelatowych. Pokazanie na przykładach biologicznie aktywnych kompleksów hydroxypyronów i kompleksów 8-hydroksychinoliny jak zmiany aromatyczności różnych form liganda wpływają na stabilizację tworzonych kompleksów chelatowych.
- Zaproponowanie nowej metody analizy względnej stabilności tautomerów, w oparciu o podział energii całkowitej na wkłady atomowe wyznaczone w ramach metody Atomy w Cząsteczkach. Metoda pozwala w prosty sposób pokazać jak zmienia się energia poszczególnych atomów lub grup atomów w różnych tautomerach w zależności od ich otoczenia.
- Rozszerzenie stosowalności metody HOMA poprzez wyznaczenie parametrów dla wiązań C-Se, C-B i B-B. Wyznaczenie parametrów modelu HOMA dla tych wiązań jest kluczowe dla zastosowania tego bardzo użytecznego indeksu w badaniach nad właściwościami związków selenu i boru. Między innymi związków o dużym znaczeniu w nowoczesnej chemii medycznej i materiałowej. Pierwiastki te mają kluczową rolę w strukturach chemicznych wielu nowych materiałów i farmaceutyków.
- Zbadanie równowag tautomerycznych dla szeregu ważnych, biologicznie aktywnych, ligandów. Zbadane równowagi tautomeryczne mają istotny wpływ na właściwości chelatujące badanych ligandów.

Perspektywy rozwinięcia badań przedstawianych we wniosku habilitacyjnym:

- W ramach kończącego się właśnie grantu „Badania nad zjawiskiem chelatoaromatyczności” (numer N N204 544839, kierownik dr K.K. Zborowski) wykonano także badania nad wielkością zjawiska stabilizacji aromatycznej w metalokompleksach kilku innych, niż przedstawiane w tym osiągnięciu, grup ligandów. Po całościowym opracowaniu wyników mam nadzieję, że będzie możliwe zaproponowanie nowych lepszych ligandów dla zastosowań w terapii cukrzycy, anemii, talasemii i obrazowaniu medycznym lub wskazanie kierunków w których powinny się toczyć dalsze badania nad zastosowaniem efektu stabilizacji chelatoaromatycznej w celu opracowania nowych ligandów będących skutecznymi farmaceutykami.

- Zjawisko aromatycznej stabilizacji kompleksów chelatowych planuję również wykorzystać do badań nad nowymi ligandami mogącymi zastąpić tak znane w chemii koordynacyjnej ligandy jak używany powszechnie do wiązania jonów wapnia i magnezu EDTA. Chcę również podjąć próbę opracowania ligandu do wydajnego kompleksowania jonu ołowiu – tu duże nadzieje wiąże z opisywanymi w tym autoreferacie tiopochodnymi maltolu.
- Badaniom zostaną poddane właśnie syntezowane nowe ligandy, tio i seleno pochodne hydroksypyrydynonów i tropolonu.
- Prowadzone są również badania nad znalezieniem kompleksu chelatowego w którym występowałby aromatyczny pierścień zawierający jon metalu. Nie udokumentowano jeszcze do tej pory związku w którym występowałby taki w pełni aromatyczny pierścień chelatowy.
- Zbadane zostaną pod względem ich właściwości aromatycznych klastry, nanorurki i inne związki zawierające bor.

Odnosiniki literaturowe:

1. International Union of Pure and Applied Chemistry, „Compendium of chemical terminology, Gold Book” wersja 2.3.2, 2012-08-19, <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>
2. T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfeli, A.R. Katritzky, “Aromaticity: a theoretical concept of immense practical importance”, *Tetrahedron*, 56 (2000) 1783-1796.
3. P.vR. Schleyer, H. Jiao, “What is aromaticity?”, *Pure & Appl. Chem.*, 68 (1996) 209-218.
4. M. Calvin, K.W. Wilson, “Stability of chelate compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 2003-2007.
5. H. Masui, “Metalloaromaticity”, *Coord. Chem. Rev.*, 219-221 (2001) 957-992.
6. M.K. Milčić, B.D. Ostojić, S.D. Zarić, “Are chelate ring aromatic? Calculations of magnetic properties of acetylacetonato and o-benzoquinonediimine chelate rings”, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 7109-7114.
7. J. Aihara, H. Kanno, T. Ishida, “Aromaticity of planar boron clusters confirmed”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13324-13330.
8. J.E. del Bene., M. Yanez, I. Alkorta, J. Elguero, “An ab initio study of the structures and selected properties of 1,2-dihydro-1,2-azaborine and related molecules”, *J. Chem. Theory Comput.*, 5 (2009) 2239-2247.
9. T. Ruman, A. Jarmułka, W. Rode, „The aromaticity of 5,6-dihydroborauracil, borauracil and benzoborauracil systems”, *Bioorg. Chem.*, 38 (2010) 242-245.
10. I.D. Madura, T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, “Structural aspects of the aromaticity of cyclic pi-electrons systems with BN bonds”, *Tetrahedron* 54 (1998) 14913–14918.

11. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA (2009).
12. R.F.W. Bader, "Atoms in Molecules: a quantum theory", (1990), Clarendon Press, Oxford, UK, (1990).
13. P.L.A. Popelier, "Atoms in Molecules, an introduction", (2000), Prentice Hall, Harlow, UK, (2000).
14. J. Kruszewski, T.M. Krygowski, "Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model", *Tetrahedron Lett.* 13 (1972) 3839–3842.
15. T.M. Krygowski, "Crystallographic studies on inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 33 (1993) 70–78.
16. C.W. Bird, "The application of a new aromaticity index to six-membered ring heterocycles", *Tetrahedron*, 42 (1986), 89–92.
17. P.vR. Schleyer, C. Maerker, A Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. van Eikema Hommes, "Nucleus independent chemical shifts: a simple and efficient aromaticity probe", *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 6317-6318.
18. P.vR. Schleyer, M. Manoharan, Z-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N.J.R. van Eikema Hommes., "Dissected nucleus independent chemical shift analysis of π -aromaticity and antiaromaticity", *Org. Lett.*, 3 (2001) 2465-2468.
19. M.K. Cyrański, "Energetic aspects of cyclic pi-electron delocalization: evaluation of the methods of estimating aromatic stabilization energies", *Chem. Rev.*, 105 (2005), 3773-3811.
20. M. Palusiak, T.M. Krygowski, "Application of AIM parameters at ring critical point for estimation of π -electron delocalization in six-membered aromatic and quasi-aromatic rings", *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 7996-8006.
21. J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solá, "The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons", *Chem. Eur. J.*, 9 (2003) 400-406.
22. E. Matito, M. Duran, M. Solá, "The aromatic fluctuation index (FLU): A new aromaticity index based on electron delocalization", *J. Chem. Phys.*, 122 (2005), 014109, 1-8.
23. M. Giambiagi, M.S. de Gambiagi, C.D. dos Santos Silva, A.P. de Figueiredo., "Multicenter bond indices as a measure of aromaticity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 3381-3392.
24. P. Bultinck, R. Ponec, S. van Damme, "Multicenter bond indices as a new measure of aromaticity in polycyclic aromatic hydrocarbons", *J. Phys. Org. Chem.*, 18 (2005) 706-718.

25. P. Bultinck, M. Rafat, R. Ponec, B. van Gheluwe, R. Carbo-Dorca, P. Popelier, "Electron delocalization and aromaticity in linear polyacenes: atoms in molecules multicenter delocalization index", *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 7642-7648.
26. C. Adamo, V. Barone, "Toward reliable adiabatic connection models free from adjustable parameters", *Chem. Phys. Lett.*, 274 (1997) 242-250.
27. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions", *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650-654.
28. M.K. Cyrański, M. Gilski, M. Jaskólski, T.M. Krygowski, "On the aromatic character of the heterocyclic bases of DNA and RNA", *J. Org. Chem.*, 68 (2003), 8607-8613.



Załącznik 6. Informacje o działalności naukowo-badawczej.

Spis wszystkich publikacji naukowych z Listy Filadelfijskiej:

Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora:

1. K. Zborowski, M. Pawlikowski, "Franck - Condon effects in resonance Raman spectra of TCNQ⁻ and C₁₀H₈⁺ radicals. A search for Dushinsky rotation of totally symmetric modes", *Acta Phys. Pol. A*, 88 (1995) 435-444. IF = 0,444, 5Year-IF = 0,404, cytowania – poza zakresem czasowym bazy Scopus.

*Wkład osobisty: 40 %. Przeprowadzenie obliczeń niezbędnych do interpretacji badanych widm. Udział w pracach nad tekstem pracy. Edycja tekstu manuskryptu. **Pierwszy autor.***

2. T. Andruniów, K. Zborowski, M. Pawlikowski, "Resonance Raman study of Franck-Condon effects in the C₁₀H₈⁺ radical. Ab initio MCSCF calculations for the low-energy ²B_{2g} and ²B_{3g} symmetry states", *Chem. Phys. Lett.*, 259 (1996) 193-198. IF = 2,337, 5Year-IF = 2,215, wszystkie cytowania - 18, bez cytowań własnych - 18.

Wkład osobisty: 25 %. Teoretyczne modelowanie badanych widm, edycja manuskryptu.

3. G. Żuchowski, K. Zborowski, J. Bojarski, "Rationalization of enantioselective chromatography of 2-thioprominal by means of semiempirical AM1 calculation", *Chem. Anal. (Warsaw)*, 45 (2000) 767-779. IF = 0,520, 5Year-IF = 0,608, wszystkie cytowania - 4, bez cytowań własnych - 3.

Wkład osobisty: 40 %. Opracowanie metodologii obliczeń teoretycznego rozdziału enancjomerów. Przeprowadzenie części obliczeń. Udział dyskusji wyników i przygotowaniu tekstu manuskryptu.

4. K. Zborowski, D.J. Ma'nuel, D.P. Strommen, L.M. Proniewicz, "Theoretical and spectroscopic characterization of 1,4-bis-ethoxymethylene-(2,3)-butadiene; a molecule with an extraordinary low frequency "C=O" stretching mode", *Vib. Spec.*, 25 (2001) 7-17. IF = 1,650, 5Year-IF = 2,015, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 1.

*Wkład osobisty: 40 %. Obliczenie struktury badanego związku oraz jego widm oscylacyjnych. Wyznaczenie Rozkładu Energii Potencjalnej i przeprowadzenie na jego podstawie teoretycznej interpretacji widm. Edycja manuskryptu. **Pierwszy autor.***

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

1. K. Zborowski, G. Żuchowski, „Enantioselective chromatography of alkyl derivatives of 5-ethyl-5-phenyl-2-thiobarbituric acid studied by semiempirical AM1 method”, *Chirality*, 14 (2002) 632-637. IF = 2,350, 5Year-IF = 2,232, wszystkie cytowania - 6, bez cytowań własnych - 6.

*Wkład osobisty: 50 %. Wykonanie części obliczeń oraz interpretacja otrzymanych wyników. Przygotowanie tekstu manuskryptu i odpowiedzi dla Recenzentów. **Autor do***

korespondencji.

2. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Determination of the most stable structures of selected hydroxypyrones and their cations and anions", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 639 (2003) 87-100. IF = 1,437, 5Year-IF = 1,277, wszystkie cytowania - 15, bez cytowań własnych - 8.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H1**.

3. K. Zborowski, A. Korenova, M. Uher, L.M. Proniewicz, "Quantum chemical studies on tautomeric equilibria in chlorokojic and azidokojic acids", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 683 (2004) 15-22. IF = 1,437, 5Year-IF = 1,277, wszystkie cytowania - 23, bez cytowań własnych - 20.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H2**.

4. K. Zborowski, L.M. Proniewicz, "Aromaticity properties of kojic acid and maltol complexes with oxovanadium(IV) Ion", *Pol. J. Chem.* 78 (2004) 2219-2223. IF = 0,393, 5Year-IF = 0,380, wszystkie cytowania - 7, bez cytowań własnych - 4.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H3**.

5. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Molecular structures of oxovanadium (IV) complexes with maltol and kojic acid – a quantum mechanical study", *Inorg. Chem. Commun.*, 8 (2005) 76-78. IF = 1,972, 5Year-IF = 1,975, wszystkie cytowania - 10, bez cytowań własnych - 10.

*Wkład osobisty: 50 %. Wykonanie teoretycznych obliczeń struktury badanych związków i porównanie ich z dostępnymi danymi eksperymentalnymi. Znaczny udział w pisaniu pracy i w odpowiedzi na otrzymane recenzje. Edycja manuskryptu. **Pierwszy autor.***

6. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Theoretical studies on the aromaticity of selected hydroxypyrones and their cations and anions. Part 1 - aromaticity of heterocyclic pyran rings", *J. Phys. Org. Chem.*, 18 (2005) 250-254. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 10, bez cytowań własnych - 7.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H4**.

7. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Vibrational and computational study on maltol (3-hydroxy-2-methyl-4h-pyran-4-one) polymorphism", *Vibr. Spectr.*, 37 (2005) 233-236. IF = 1,650, 5Year-IF = 2,015, wszystkie cytowania - 4, bez cytowań własnych - 3.

*Wkład osobisty: 50 %. Obliczenie prawdopodobnych struktur klastrów badanego związku. Otrzymanie widm teoretycznych podczerwieni i Ramana oraz ich porównanie z widmami eksperymentalnymi. Dyskusja wyników, przygotowanie manuskryptu pracy, wysłanie do redakcji. Udział w przygotowaniu odpowiedzi Recenzentom. **Pierwszy autor.***

8. K. Zborowski, L.M. Proniewicz, I. Alkorta, J. Elguero, „Effect of HB complexation on the optical rotatory power of oxiranes”, *Chem. Phys. Lett.*, 409 (2005) 163-166. IF

= 2,337, 5Year-IF = 2,215, wszystkie cytowania - 4, bez cytowań własnych - 4.

*Wkład osobisty: 30 %. Wykonanie obliczeń, znaczny udział w redakcji i edycji manuskryptu **Autor do korespondencji** (wspólnie z prof. Alkorta).*

9. I. Alkorta, K. Zborowski, J. Elguero, "Phosphole, pyrrole and their tetrahydro derivatives: a theoretical study of their properties", *Struct. Chem.*, 17 (2006) 13-17. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 7, bez cytowań własnych - 6.

Wkład osobisty: 30 %. Wykonanie części obliczeń strukturalnych i całkowania energii basenach atomowych metodą Atomy w Cząsteczkach. Wyznaczenie aromatyczności badanych związków. Udział w dyskusji nad otrzymanymi wynikami.

10. K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, „Effect of dimerization and racemization processes on the electron density and the optical rotatory power of hydrogen peroxide derivatives”, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 7247-7252. IF = 2,946, 5Year-IF = 2,941, wszystkie cytowania - 10, bez cytowań własnych - 7.

*Wkład osobisty: 30 %. Wykonanie znacznej części obliczeń, pomoc w redakcji i edycji manuskryptu. **Pierwszy autor.***

11. G. Żuchowski, K. Zborowski, „The Influence of solvent molecules on NMR spectrum of barbituric acid in the DMSO solution”, *Cent. Eur. J. Chem.*, 4 (2006) 523-532. IF = 1,073, 5Year-IF = 1,035, wszystkie cytowania - 3, bez cytowań własnych - 2.

Wkład osobisty: 50 %. Znaczny udział w wykonaniu znacznej części obliczeń, opracowaniu wyników i przygotowaniu tekstu publikacji.

12. I. Alkorta I., K. Zborowski, J. Elguero, M. Solimannejad, “Theoretical study of dihydrogen bonds between (XH)₂, X = Li, Na, BeH and MgH, and weak hydrogen bond donors (HCN, HNC and HCCH)", *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 10279-10286. IF = 2,946, 5Year-IF = 2,941, wszystkie cytowania - 47, bez cytowań własnych - 47.

Wkład osobisty: 25 %. Wykonałem prezentowane w pracy obliczenia metodą Atomy w Cząsteczkach. Udział w tworzeniu tekstu publikacji i edycji manuskryptu.

13. I. Alkorta, K. Zborowski, J. Elguero, "Self-aggregation as a source of chiral discrimination”, *Chem. Phys. Lett.*, 427 (2006) 289-294. IF = 2,337, 5Year-IF = 2,215, wszystkie cytowania - 11, - bez cytowań własnych - 10.

Wkład osobisty: 40 %. Wykonanie większości obliczeń. Znaczący udział w pisaniu manuskryptu i w odpowiedzi na otrzymane recenzje.

14. T.M. Krygowski, M.A. Dobrowolski, K. Zborowski, M.K. Cyrański, "Relation between the substituent effect and aromaticity. Part II. The case of meta- and para-homodisubstituted benzene derivatives", *J. Phys. Org. Chem.*, 19 (2006) 889-895. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 11, bez cytowań własnych - 9.

Wkład osobisty: 20 %. Znaczący udział w wykonaniu obliczeń strukturalnych oraz wyznaczeniu poziomu aromatyczności badanych związków.

15. I. Alkorta, J. Elguero, K. Zborowski, "Chiral recognition in diaziridine clusters and the problem of racemization waves", *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 1096-1103. IF = 2,946, 5Year-IF = 2,941, wszystkie cytowania - 7, bez cytowań własnych - 7.

Wkład osobisty: 40 %. Wykonałem prezentowane w pracy obliczenia i wykonałem edycję manuskryptu, udział w pisaniu tekstu publikacji.

16. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Structure modification of maltol (3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one) upon cation and anion formation studied by vibrational spectroscopy and quantum mechanical calculations", *Vib. Spectr.*, 43 (2007) 344-350. IF = 1,650, 5Year-IF = 2,015, wszystkie cytowania - 6, bez cytowań własnych - 5.

*Wkład osobisty: 60 %. Wykonałem obliczenia których wyniki prezentowane są w pracy, napisałem wersję manuskryptu która była potem poddana dyskusji pomiędzy współautorami. Wykonałem edycję manuskryptu i przelałem go do redakcji. **Pierwszy autor.***

17. K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, "A theoretical study of chiral recognition in bis[amino(phenyl)methanol]chromium(0) complexes", *Pol. J. Chem.*, 81 (2007) 621-629. IF = 0,393, 5Year-IF = 0,380, wszystkie cytowania - 4, bez cytowań własnych - 4.

*Wkład osobisty: 50 %. Wykonanie prezentowanych obliczeń, znaczny udział w pisaniu manuskryptu i odpowiedzi na recenzje. **Pierwszy autor.***

18. K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, "Enantiodifferentiation in protonation processes: a theoretical study", *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 811 (2007) 37-44. IF = 1,437, 5Year-IF = 1,277, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

*Wkład osobisty: 40 %. Wykonanie obliczeń geometrii badanych związków i wyznaczenie parametrów molekularnych metodą Atomy w Cząsteczkach. Napisanie wraz z innymi Autorami tekstu manuskryptu i odpowiedzi Recenzentom. **Pierwszy autor.***

19. K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, "Substitution effects in phenyl and N-pyrrole derivatives along the periodic table", *Struct. Chem.*, 18 (2007) 797-805. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 9, bez cytowań własnych - 7.

*Wkład osobisty: 40 %. Wykonanie obliczeń geometrii badanych związków i wyznaczenie parametrów molekularnych metodą Atomy w Cząsteczkach. Napisanie wraz z innymi Autorami tekstu manuskryptu i odpowiedzi Recenzentom. **Pierwszy autor.***

20. F. Blanco, I. Alkorta, K. Zborowski, J. Elguero, "Substitution effects in N-pyrazole and N-imidazole derivatives along the periodic table", *Struct. Chem.*, 18 (2007) 965-975. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 6, bez cytowań własnych - 5.

Wkład osobisty: 30 %. Wyznaczenie parametrów molekularnych metodą Atomy w Cząsteczkach. Udział w interpretacji wyników i pisaniu manuskryptu.

21. K. Zborowski, L.M. Proniewicz, "Theoretical studies on aromaticity of selected

hydroxypyrones and their cations and anions. Part 2. Electron delocalisation in the OCCO group”, *J. Phys. Org. Chem.*, 21 (2008) 207-214. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 5, bez cytowań własnych - 1.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł H5.

22. W. Tejchman, K. Zborowski, W. Łasocha, L.M. Proniewicz, “Selenomaltol – synthesis, spectroscopy and theoretical calculations”, *Heterocycles*, 75 (2008) 1931-1942. IF = 0,999, 5Year-IF = 1,014, wszystkie cytowania - 3, bez cytowań własnych - 2.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł H6.

23. K. Małek, K. Zborowski, K. Gębski, L.M. Proniewicz, G. Schroeder, “1,3,4-oxadiazoles: Evaluation of aromaticity and atomic charge distribution”, *Mol. Phys.*, 106 (2008) 823-1833. IF = 1,819, 5Year-IF = 1,625, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 1.

Wkład osobisty: 20 %. Wyznaczenie ładunków badanych związków metodą Atomy w Cząsteczkach. Pomoc w wyznaczeniu ich poziomu aromatyczności. Udział w sporządzeniu odpowiedzi na otrzymane recenzje.

24. K.K. Zborowski, L.M. Proniewicz, “HOMA model extension for the compounds containing the carbon-selenium bond”, *Pol. J. Chem.*, 83 (2009) 477-484. IF = 0,393, 5Year-IF = 0,380, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł H7.

25. K. Bolechała, K.K. Zborowski, G. Żuchowski, L.M. Proniewicz, “Influence of substitution of oxygen by sulfur on maltol properties”, *J. Phys. Org. Chem.*, 22 (2009) 994-1002. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 1.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł H8.

26. O. Picazo, I. Alkorta, J. Elguero, M.R. Sundberg, J. Valo, K.K. Zborowski, “Chiral distinction in square planar Pt and Pd complexes of 2,2'-bipyridine derivatives”, *Struct. Chem.*, 20 (2009) 557-563. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 4, bez cytowań własnych - 4.

Wkład osobisty: 20 %. Znaczny udział w wykonaniu obliczeń strukturalnych i energetycznych dla kompleksów platyny i palladu. Udział w edycji manuskryptu i dyskusji z Recenzentami.

27. K.K. Zborowski, I. Alkorta, J. Elguero, “A theoretical study of the sulfenate-sulfoxide rearrangement. Effect of the hydrogen bond complexation”, *Int. J. Quantum Chem.*, 110 (2010) 2391-2397. IF = 1,357, 5Year-IF = 1,280, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 30 %. Wykonanie większości obliczeń prezentowanych w pracy i

wykonanie rysunków przedstawiających możliwe ścieżki badanej reakcji. Edycja manuskryptu. **Pierwszy autor.**

28. M.R. Sundberg, R. Uggla, R Sillanpää, K.K. Zborowski, A.S. González, J.K.T. Matikainen, S.A.A. Kaltia, T. Hase, "Adduct formed by chromium trioxide and zwitterionic quinolinic acid", *Cent. Eur. J. Chem.*, 8 (2010) 486-493. IF = 1,073, 5Year-IF = 1,035, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 10 %. Wyznaczenie aromatyczności badanego związku przez indeksy NICS i HOMA, interpretacja wyników. Napisanie części artykułu odnoszącego się do efektów aromatycznych. Artykuł na zaproszenie.

29. K.K. Zborowski, "Maria Skłodowska-Curie – a brilliant child and talented teacher", *Arbor*, 187 (2011) 11-17. IF = 0,000, 5Year-IF = 0,000, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 100 %. Zebrałem materiał i napisałem artykuł. Autor do korespondencji, artykuł na zaproszenie.

30. M. Rachwalska, I. Natkaniec, K. Holderna-Natkaniec, Z.H. Urbanek, K.K. Zborowski, "Inelastic neutron scattering (INS) study of low frequency vibrations and hydrogen bonding of (E)-2-hydroxyimino-2-cyanoacetic acid ethyl ester", *Z. Phys. Chem.*, 225 (2011) 183-216. IF = 1,568, 5Year-IF = 1,492, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 1.

Wkład osobisty: 10 %. Pomoc w otrzymaniu teoretycznych widm oscylacyjnych badanego związku, wykonanie ich teoretycznej interpretacji (Rozkład Energii Potencjalnej). Udział w pisaniu części manuskryptu omawiającego teoretyczną interpretację widm oscylacyjnych.

31. K. Chruszcz-Lipska, K.K. Zborowski, E. Podstawka-Proniewicz, S. Liu, Y. Xu, L.M. Proniewicz, „Phosphonic drugs: experimental and theoretical spectroscopic studies of fosfomycyn”, *J. Mol. Struct.*, 986 (2011) 49-56. IF = 1,634, 5Year-IF = 1,611, wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 2.

Wkład osobisty: 15 %. Wykonanie części obliczeń strukturalnych oraz teoretyczne wyznaczenie parametrów widma NMR dla różnych form fosfomycyny. Teoretyczna interpretacja eksperymentalnego widma NMR. Pomoc w pisaniu i edycji manuskryptu.

32. K.K. Zborowski, M. Solà, J. Poater, L.M. Proniewicz, "Theoretical studies on aromaticity of selected hydroxypyrones. Part 3. Chelatoaromaticity phenomenon in metalcomplexes of hydroxypyrones", *J. Phys. Org. Chem.*, 24 (2011) 499-506. IF = 1,963, 5Year-IF = 1,648, wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 2.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H9**.

33. K.M. Marzec, B. Gawęł, K.K. Zborowski, W. Łasocha, L.M. Proniewicz, K. Małek, "Insight into coordination of dilead unit by molecules of 4-thiazolidinone-2-thione. Structural and computational studies", *Inorg. Chim. Acta*, 376 (2011) 581-589. IF = 1,972, 5Year-IF = 1,975, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 10 %. Wyznaczenie prezentowanych parametrów metody Atomy w Cząsteczkach. Interpretacja sposobu wiązania w badanym kompleksie w oparciu o te parametry. Udział w pisaniu części manuskryptu omawiającej ten wątek oraz w dyskusji z recenzentami.

34. M.R. Sundberg, K.K. Zborowski, I Alkorta, "Multiple 3c-2e bonding of methane with metal cations", *Chem. Phys. Lett.*, 515 (2011) 210-213. IF = 2,337, 5Year-IF = 2,215, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 40 %. Obliczenie struktury i energii stabilizacji kompleksów metanu z jonami metali. Wyznaczenie parametrów metody Atomy w Cząsteczkach. Znaczny udział w dyskusji całości wyników oraz w pisaniu i edycji manuskryptu.

35. K.K. Zborowski, I Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, "Calculation of the HOMA model parameters for the carbon-boron bond", *Struct. Chem.*, 23 (2012) 595-600. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 2, bez cytowań własnych - 2.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H12**.

36. K.K. Zborowski, R. Gryboś, A. Wesełucha-Birczyńska, Y. Kim, L.M. Proniewicz, "Quantum mechanical study on tautomerism and molecular spectra of 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one", *Mol. Phys.*, 110 (2012) 343-351. IF = 1,819, 5Year-IF = 1,625, wszystkie cytowania - 1, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H10**.

37. K.K. Zborowski, "An Atoms-in-Molecules study on selected tautomeric triads", *Chem. Phys. Lett.*, 545 (2012) 144-147. IF = 2,337, 5Year-IF = 2,215, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H11**.

38. K.K. Zborowski, I Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, "HOMA parameters for the boron-boron bond. How the introduction of a BB bond influences the aromaticity of selected hydrocarbons", *Struct. Chem.*, 24 (2013) 543-548. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H13**.

39. M. Andrzejak, P. Kubisiak, K.K. Zborowski, "Avoiding pitfalls of a theoretical approach – the HOMA aromaticity index from quantum theory calculations", *Struct. Chem.*, (2013) DOI: 10.1007/s11224-012-0148-2. IF = 1,846, 5Year-IF = 1,392, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 20 %. Konsultacja na temat sposobu wyznaczania parametrów i obliczania wartości modelu HOMA. Dyskusja wyników, udział w pisaniu tekstu manuskryptu. Znaczny udział w dyskusji z Recenzentami.

40. K.K. Zborowski, M. Mohammadpour, A. Sadeghi, L.M. Proniewicz, "Theoretical

study on the molecular tautomerism of the 3-hydroxy-pyridin-4-one system", *Mol. Phys.*, (2013) DOI: 10.1080/00268976.2012.760052. IF = 1,819, 5Year-IF = 1,625, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H14**.

41. K.K. Zborowski, G. Jezierski, Y. Kim, L.M. Proniewicz, „Tautomerism of neutral α -tropolone and its charged forms”, *Z. Phys. Chem.*, 227 (2013) 481-491. IF = 1,568, 5Year-IF = 1,492, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H15**.

42. K.K. Zborowski, M. Solá, J. Poater, L.M. Proniewicz, “Aromatic properties of the 8-hydroxyquinoline and its metal complexes”, *Cent. Eur. J. Chem.*, 11 (2013) 655-663. IF = 1,073, 5Year-IF = 1,035, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

WYBRANA do wniosku o przeprowadzenie przewodu habilitacyjnego, Artykuł **H16**.

43. M. Fościak, E. Proniewicz, K.K. Zborowski, Y. Kim, L.M. Proniewicz, „Resonance Raman and absorption infrared with density functional theory studied of Fe(III)/Fe(II) and Ni(II) complexes of modified 21-oxaporphyrins”, *J. Porphyr. Phthalocya.*, przyjęte do druku. IF = 1,405, 5Year-IF = 1,339, wszystkie cytowania - 0, bez cytowań własnych - 0.

Wkład osobisty: 15 %. Znaczny udział w teoretycznej interpretacji widm oscylacyjnych poprzez uzyskanie Rozkładu Energii Potencjalnej dla drgań normalnych badanych porfiryn. Sporządzenie odpowiednich tabel zawierających Rozkład Energii Potencjalnej.

Spis publikacji naukowych spoza Listy Filadelfijskiej:

Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora:

1. J. Banaś, B. Mazurkiewicz, W. SolarSKI, K. Zborowski, A. Marchut, A. Kaczmarczyk, L. Kornblit, “Corrosion of metals in petrol”, Proceedings of the Polish - Japanese Symposium “Environmental Effects on High Technology Materiale”, Zakopane 12 - 16.10.1997, 347-354.

Wkład osobisty: 20 %. Wykonałem zdjęcia skorodowanych próbek metali i na tej podstawie obliczyłem udział skorodowanej powierzchni w powierzchni całkowitej.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

1. M. Sraga, K. Zborowski, T. Kiss, L.M. Proniewicz, “Theoretical studies on tautomeric equilibria in deferiprone”, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2 (2003) 931-935.

Wkład osobisty: 30 %. Udzielanie instrukcji i nadzorowanie obliczeń wykonanych przez magistrantkę. Interpretacja otrzymanych wyników. Znaczny udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu.

2. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, "Application of the HOSE model in determination of resonance structures of selected hydroxypyrones", *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2 (2003) 952-956.

Wkład osobisty: 60 %. Wyznaczenie struktury badanych związków i zaproponowanie ich możliwych struktur rezonansowych. Wyznaczenie udziału poszczególnych struktur rezonansowych w całkowitej strukturze elektronowej w oparciu o model HOSE. Znaczny udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu.

3. K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Charge distribution for various maltol forms”, *Ann. Pol. Chem. Soc.*, 2 (2004) 477-480.

Wkład osobisty: 60 %. Wyznaczenie ładunków atomowych metodami Mullikena i GAPT. Interpretacja otrzymanych danych i przygotowanie wstępnej wersji manuskryptu.

4. K. Bolechala, K. Zborowski, L.M. Proniewicz, "Maltol versus thiomaltol. Theoretical comparison of selected properties", *Ann. Pol. Chem. Soc.* (2007) 636-639.

Wkład osobisty: 40 %. Udzielanie instrukcji i nadzorowanie obliczeń wykonanych przez magistranta. Interpretacja otrzymanych wyników. Znaczny udział w przygotowaniu tekstu manuskryptu.

5. K.K. Zborowski, M. Sola, J. Poater, L.M. Proniewicz, "Theoretical investigation on aromaticity of hydroxypyrones and their metalcomplexes" in "Science and Supercomputing in Europe. Report 2008. HPC – Europa++ 2008. Pan – European Research Infrastructure on High Performance Computing", edytor Silvia Monfardini, CINECA Consorzio Interuniversitario, (2008) 185–192. ISBN 978-88-86037-22-8.

Wkład osobisty: 50 %. Wyznaczenie wartości geometrycznych, magnetycznych i energetycznych indeksów aromatyczności dla badanych związków. Dyskusja nad całością otrzymanych w pracy wyników z współautorami. Przygotowanie raportu z przeprowadzonych badań.

6. K. Małek, K.K. Zborowski, „Badanie związków oksymowych metodą fourierowskiej spektroskopii rozpraszania Ramana oraz obliczeń kwantowochemicznych” w „Fotochemia i Spektroskopia Optyczna. Ćwiczenia laboratoryjne” praca zbiorowa pod redakcją Jana Najbara i Andrzeja Turka, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, (2009) 65–74. ISBN 978-83-01-15977-1.

Wkład osobisty: 25 %. Znaczny udział w powstaniu tekstu rozdziału skryptu.

7. K.K. Zborowski, M.R.Sundberg, „Theoretical study on methane interactions with inorganic species” in "Science and Supercomputing in Europe. Research Highlights 2009. HPC-Europa 2. Pan – European Research Infrastructure on High Performance Computing for 21st Century Science”, editor Silvia Monfardini, CINECA Consorzio Interuniversitario, (2009) 32. ISBN 978-88-86037-23-5.

Wkład osobisty: 60 %. Obliczenie energii stabilizacji kompleksów metanu z badanymi jonami metali. Znaczny udział w przygotowaniu raportu z przeprowadzonych badań, edycja tekstu.

8. K.K. Zborowski, M.R. Sundberg, „Theoretical study on methane interaction with metal complexes of selected crown ethers” in “Science and Supercomputing in Europe. Research Highlights 2010. HPC-Europa 2. Pan – European Research Infrastructure on High Performance Computing for 21st Century Science”, edytor Silvia Monfardini, CINECA Consorzio Interuniversitario, (2010) 61. ISBN 978-88-86037-24-2.

Wkład osobisty: 60 %. Wyznaczenie struktur i energii badanych kompleksów metanu. Znaczny udział w przygotowaniu raportu badań, edycja tekstu. .

9. K.K. Zborowski, “Chelatoaromatyczność – nowe ważne zjawisko w chemii związków kompleksowych”, portal “Siła Wiedzy”, (2011), <http://www.sila-wiedzy.pl/index.php/sia-wiedzy/nauki-cise/838-chelatoaromatyczno-nowe-wane-zjawisko-w-chemii-zwizkow-kompleksowych-dr-krzysztof-kazimierz-zborowski>

Wkład osobisty: 100 %. Na podstawie poprzednich badań napisałem omówienie zagadnienia chelatoaromatyczności dla portalu naukowego.

10. K.K. Zborowski, M.R. Sundberg, “Nowa chemia metanu – związki metanu z jonami metali i ich metalokompleksami”, portal “Siła Wiedzy”, (2011), <http://www.sila-wiedzy.pl/index.php/sia-wiedzy/nauki-cise/1143-nowa-chemia-metanu-zwizki-metanu-z-jonami-metali-i-ich-metalokompleksami-krzysztof-k-zborowski-markku-r-sundberg>

Wkład osobisty: 80 %. Na podstawie poprzednich badań napisałem tekst publikacji dla portalu naukowego który został skonsultowany z współautorem.

11. K.K. Zborowski, “Teoretyczne przewidywanie składu mieszaniny tautomerycznej i wyjaśnienie różnic w stabilności tautomerów w oparciu o metodę Atomy w Cząsteczkach”, portal “Siła Wiedzy”, (2011), <http://www.sila-wiedzy.pl/index.php/sia-wiedzy/nauki-cise/1231-teoretyczne-przewidywanie-skadu-mieszaniny-tautomerycznej-i-wyjanienie-ronic-w-stabilnoci-tautomerow-w-oparciu-o-metod-atomy-w-czsteczkach-dr-krzysztof-k-zborowski>

Wkład osobisty: 100 %. Na podstawie poprzednich badań napisałem omówienie zagadnienia badania równowag tautomerycznych metodą Atomy w Cząsteczkach.

12. K.K. Zborowski, L.M. Proniewicz, “The importance of aromatic effects for metal complexes stabilization”, New trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Chemistry, edytorzy M. Melnik, P Segl’a, M. Tatarko, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, (2011) 601-612.

Wkład osobisty: 70 %. Wykonałem, obliczenia, zgromadziłem dane i napisałem wstępny tekst publikacji który poddany został dalszej dyskusji. Dokonałem edycji manuskryptu.

13. M.R. Sundberg, K.K. Zborowski, I Alkorta, J. Valo, R. Uggla, “Alkanes as ligands – computational approach”, New trends in Coordination, Bioinorganic and Applied

Chemistry, edytorzy M. Melnik, P Segl'a, M. Tatarko, Press of Slovak University of Technology, Bratislava, (2011) 545-554.

Wkład osobisty: 25 %. Wykonałem część obliczeń, brałem udział w tworzeniu tekstu publikacji.

14. K.K. Zborowski, J. Pilme, B. Silvi, O. Parisel Markku R.Sundberg, „Binding of methane to selected titanium moieties” in “Science and Supercomputing in Europe. Research Highlights 2011. HPC-Europa 2. Pan – European Research Infrastructure on High Performance Computing for 21st Century Science”, edytor Silvia Monfardini, CINECA Consorzio Interuniversitario, (2011) 37. ISBN 978-88-86037-25-9.

Wkład osobisty: 50 %. Wykonałem znaczną część obliczeń. Znaczny udział w przygotowaniu tekstu raportu z badań.

15. K.K. Zborowski, P. Gonzalez-Navarrete, J. Andres, M.R. Sundberg, “Interactions of platinum(II) compounds with methane” in “Science and Supercomputing in Europe. Research Highlights 2012. HPC-Europa 2. Pan European Research Infrastructure on High Performance Computing for 21st Century Science”, edytor Silvia Monfardini, CINECA Consorzio Interuniversitario, (2012), przyjęte do druku.

Wkład osobisty: 50 %. Wykonałem większą część obliczeń. Brałem znaczący udział w sporządzeniu tekstu raportu z badań.

Spis wykładów i komunikatów wygłoszonych na konferencjach naukowych (pogrubiono osobę prezentującą):

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

1. Sesja sprawozdawcza projektów badawczych w ICM, Będlewo, 6-7 grudzień 2001. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Badania struktur molekularnych cyklicznych α -ketoenoli i ich związków kompleksowych z jonem wanadu(IV) o potencjalnym znaczeniu w terapii cukrzycy” - wykład.
2. Sesja sprawozdawcza projektów badawczych w ICM, Będlewo, 6-7 grudzień 2001. **G. Żuchowski**, K. Zborowski, „Modelowanie struktury widm molekularnych i reakcji hydrolizy barbituranów” - wykład.
3. Sesja sprawozdawcza użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Białowieża, 28.11-01.12.2002. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, “Badania cyklicznych ketoenoli i ich kompleksów z jonami metali” - wykład.
4. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 wrzesień 2003. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, “Teoretyczne badania stopnia aromatyczności wybranych hydroksypyronów” - komunikat.
5. Sesja sprawozdawcza użytkowników warszawskiego centrum KDM, Serock, 26-28 listopad 2003. **K. Zborowski**, M. Sraga, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, “Badania biologicznie aktywnych hydroksypyronów i hydroksypirydynonów” - wykład.
6. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh, Wrocław, 12-17 wrzesień 2004. **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, “Teoretyczne badania metaloaromatyczności w wybranych

- kompleksach hydroksypyronów” - komunikat.
7. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh, Wrocław, 12-17 wrzesień 2004. **M. Sruga**, K. Zborowski, L.M. Proniewicz, „3,4HP – nowe leki terapii wielu chorób” - komunikat.
 8. XLIX Zjazd PTCh i SITPCh, Gdańsk, 18-22 wrzesień 2006. **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz „Teoretyczne badania delokalizacji elektronów w hydroksypyronach. Problem kwazi-aromatyczności” -komunikat.
 9. 50 Jubileuszowy Zjazd PTCh-em, Toruń, 9-12 wrzesień 2007. K. Bolechała, **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Wpływ podstawienia tlenu siarką na aromatyczność i tautomerię tiopochodnych maltolu” - wykład.
 10. 13th International Seminar on Neutron Scattering Investigations in Condensed Matter, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań, 8-10 maj 2008. **I. Natkaniec**, K. Hołderna-Natkaniec, M. Rachwalska, Z. Urbanek, K. Zborowski, „The structure and molecular dynamice of bioactive (E)-2-hydroxyimino-2-cyanoacetic acid etyl ester as seen by NPD and IINS neutron scattering methods” – wykład.
 11. VIII Girona Seminar on Aromaticity: Basics and Applications, Girona, Hiszpania, 7-10 lipiec 2008. **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, Aromaticity versus stability of chelate complexes. Study on metal complexes of hydroxypyrones and related ligands” – komunikat.
 12. 51 Zjazd PTCh i SITPChem, Opole, 7-11 wrzesień 2008. **K. Zborowski**, M. Sola, J. Poater, L.M. Proniewicz, „Analiza zjawiska chelatoaromatyczności na przykładzie kompleksów hydroksypyronów z jonami glinu, galu i indu” – komunikat.
 13. 52 Zjazd PTCh i SITPChem, Łódź, 12-16 wrzesień 2009. **K.K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Wpływ zjawiska chelatoaromatyczności na stabilność metalokompleksów hydroksypyronów” - komunikat.
 14. The XVIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 6-10 grudzień 2010. **M.R. Sundberg**, K.K. Zborowski, “Bonding of methane with metal cations” – wykład.
 15. XXIII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry. New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Smolenice, Słowacja, 5-10 czerwiec 2011. **M.R. Sundberg**, K.K. Zborowski, I Alkorta, J. Valo, R. Uggla, “Alkanes as ligands – computational approach” – wykład.
 16. XXIII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry. New Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry, Smolenice, Słowacja, 5-10 czerwiec 2011. **K.K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, “The importance of aromatic effects for metal complexes stabilization” – komunikat.
 17. 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, 18-22 wrzesień, 2011. **K.K. Zborowski**, M.S. Sundberg, „Kompleksy metanu z jonami metali grup IA i IIA układu okresowego” – wykład.

Prezentacje multimedialne w sieci na konferencjach internetowych:

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

1. 10th Electronic Computational Chemistry Conference, ECCCC10 <http://eccc.monmouth.edu>, 1-30 kwietnia 2005, **G. Żuchowski**, **K. Zborowski**, “The

influence of solvent molecules on NMR spectra studied on barbituric acid in the DMSO Solution.

2. The Eleventh Computational Chemistry Conference, ECC11, <http://eccc.monmouth.edu>, 2-30 kwietnia 2007, **K. Zborowski**, A. Korenova, M. Uher, L.M. Proniewicz, "Tautomerism and aromaticity of selected ligands from kojic acid family".
3. The Eleventh Computational Chemistry Conference, ECC11, <http://eccc.monmouth.edu>, 2-30 kwietnia 2007, K. Bolechała, **K. Zborowski**, **G. Żuchowski**, L.M. Proniewicz, "Theoretical study on sulphur derivatives of maltol".

Spis posterów prezentowanych na konferencjach naukowych (pogrubiono osobę prezentującą):

Przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora:

1. XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Praga, Czechy, 23-28 sierpień 1998. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „FT-Raman and FT-IR studies on selected cyclic α -diketones and their vanadyl complexes”.
2. XLI Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Wrocław, 14-18 wrzesień 1998. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Badania wybranych cyklicznych α -ketoenoli i ich kompleksów wanadylowych metodami spektroskopii oscylacyjnej”.
3. XIth Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz, 7-11 grudzień 1998. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „FT-Raman and FT-IR Studies on vanadyl complexes potentially useful for biology and medicine”.
4. 5-th International Conference Computers in Chemistry, Szklarska Poręba, 1-6 lipiec 1999. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Quantum-chemical and spectroscopic investigation on 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one (Maltol)”.
5. XLII Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Rzeszów, 6-10 wrzesień 1999. **K. Zborowski**, D.J. Mañuel, D.P. Strommen, L.M. Proniewicz, „Theoretical and spectroscopic characterization of 1,4-bis-ethoxymethylene-(2,3)-butadione; a molecule with an extraordinary low frequency "C=O" stretching mode”.
6. Jubileuszowy Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Łódź, 10-15 wrzesień 2000. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Badania struktury oscylacyjnej wanadylowego kompleksu maltolu”.
7. Jubileuszowy Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Łódź, 10-15 wrzesień 2000. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Kwantowo-chemiczne obliczenia widm oscylacyjnych i NMR maltolu, oraz jego anionu i kationu”.
8. The Sixth International Conference on Heteroatom Chemistry, Łódź, 22-27 czerwiec 2001. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Spectroscopic and quantum mechanical study on 5-hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4H-pyran-4-one (kojic acid).”.
9. XLIV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Katowice, 9-13 wrzesień 2001. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Synteza i wyznaczenie struktury wanadylowego kompleksu Hmcp”.
10. XLIV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Katowice, 9-13 wrzesień 2001. **K.**

Zborowski, L.M. Proniewicz, „Badania równowag tautomerycznych wybranych cyklicznych α -ketoenoli”.

11. XLIV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Katowice, 9-13 wrzesień 2001. **G. Żuchowski**, K. Zborowski, „Uzasadnienie chromatograficznego rozdziału enancjomerów alkilowych pochodnych 2-tioluminalu przy pomocy metody AM1”.

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora:

1. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Kraków, 9-13 wrzesień 2002. **G. Żuchowski**, K. Zborowski „Badanie równowag tautomerycznych kwasu barbiturowego”.
2. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Kraków, 9-13 wrzesień 2002. **G. Żuchowski**, K. Zborowski, „Modelowanie widma NMR roztworu kwasu barbiturowego w DMSO”.
3. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Kraków, 9-13 wrzesień 2002. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Teoretyczne wyznaczenie struktury molekularnej i właściwości spektroskopowych akwadichlorobis(2-hydroksy-1-metylo-1-cyklopenten-3-on)oksovanadu(IV)”.
4. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Kraków, 9-13 wrzesień 2002. **M. Sraga**, K. Zborowski, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Badania kompleksu maltolu z żelazem(III) o potencjalnym zastosowaniu w leczeniu anemii”.
5. IX International Symposium on Inorganic Biochemistry „Where to go?”, Szklarska Poręba, 4-7 wrzesień 2003, **M. Sraga**, K. Zborowski, R. Gryboś, A. Pattek-Jańczyk, M. Bałanda, L.M. Proniewicz, “Theoretical and experimental studies of tris(maltolato)iron(III), a compound with the potential use in anaemia treatment”
6. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 wrzesień 2003. **M. Sraga**, K. Zborowski, T. Kiss, L.M. Proniewicz, „Theoretical studies on tautomeric equilibria in deferiprone”.
7. XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 wrzesień 2003. **K. Zborowski**, A. Korenova, M. Uher, L.M. Proniewicz, „Quantum chemical studies on the tautomeric equilibria in chlorokojic and azidokojic acids”.
8. XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Kraków, 5-10 wrzesień 2004. **M. Sraga**, K. Zborowski, T. Kiss, L.M. Proniewicz, „Comparison of vibrational spectra of deferiprone and maltol. experimental and theoretical study”.
9. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh, Wrocław, 12-17 wrzesień 2004. **M. Sraga**, **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Teoretyczne badania 3-hydroksypirydyn-4-onu i jego N-alkilowych pochodnych”.
10. XLVII Zjazd PTCh i SITPCh, Wrocław, 12-17 wrzesień 2004. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Analiza rozkładu ładunku dla różnych form maltolu”.
11. Sesja Sprawozdawcza Użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Goniądz, 24-27 luty 2005. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Co możemy dowiedzieć się o maltolu na podstawie jego widm oscylacyjnych”.
12. XLIX Zjazd PTCh i SITPCh, Gdańsk, 18-22 wrzesień 2006. **K. Zborowski**, Anna Korenova, M. Uher, L.M. Proniewicz, „Theoretical study on aromaticity of kojic acid and its derivatives”.
13. XLIX Zjazd PTCh i SITPCh, Gdańsk, 18-22 wrzesień 2006. **K. Zborowski**, R. Gryboś, L.M. Proniewicz, „Teoretyczne i spektroskopowe badania 2-hydroksy-1-

- metylo-1-cyklopenten-3-onu (Hmcp)”.
14. XLIX Zjazd PTCh i SITPCh, Gdańsk, 18-22 wrzesień 2006. K. Bolechała, **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Porównanie wybranych właściwości maltolu i tiomaltolu”.
 15. XLIX Zjazd PTCh i SITPCh, Gdańsk, 18-22 wrzesień 2006. „M. Rutkowska, **K. Zborowski**, W. Nitek, L.M. Proniewicz, „Wyznaczenie struktury kompleksów wybranych hydroksypyrydynonów z jonem żelaza(III)”.
 16. Sesja Sprawozdawcza Użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Jadwisin, 8-10 marzec 2007. **K. Bolechała**, K. Zborowski, L.M. Proniewicz, „Wpływ podstawienia tlenu siarką na aromatyczność i tautomerię tiopochodnych maltolu”.
 17. ICCST-10, Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium”, Łódź, 22-27 czerwca 2007. **W. Tejchman**, K. Zborowski, L.M. Proniewicz, „Selenomaltol - new ligand for coordination chemistry. Synthesis, spectroscopy and theoretical calculations”.
 18. IXth International Conference on Molecular Spectroscopy”, Wrocław - ŁądekZdrój, 12-16 wrzesień 2007. **K. Małek**, K. Zborowski, K. Gębski, L.M. Proniewicz, “Atomic charge distribution and aromaticity of some oxadiazoles. Correlation with vibrational spectra”.
 19. 50 Jubileuszowy Zjazd PTCH-em, Toruń, 9-12 wrzesień 2007. **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe w kationach i neutralnych cząsteczkach wybranych hydroksypyronów”.
 20. 50 Jubileuszowy Zjazd PTCH-em, Toruń, 9-12 wrzesień 2007. **K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Rozszerzenie modelu HOMA na związki zawierające wiązanie węgiel – selen”.
 21. 50 Jubileuszowy Zjazd PTCH-em, Toruń, 9-12 wrzesień 2007. **W. Tejchman**, K. Zborowski, L.M. Proniewicz, „Synteza i właściwości spektroskopowe selenomaltolu”.
 22. 50 Jubileuszowy Zjazd PTCH-em, Toruń, 9-12 wrzesień 2007. **K. Zborowski**, K. Bolechała, L.M. Proniewicz, „Teoretyczne badania względnej stabilności siarkowych i selenowych pochodnych maltolu”.
 23. Sesja Sprawozdawcza Użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Warszawa, 26-28 marzec 2008. **K. Zborowski**, T.M. Krygowski, L.M. Proniewicz, „Teoretyczne badania wpływu podstawnika fluorowego w pierścieniu pyranowym na aromatyczność i tautomerię hydroksypyronów”.
 24. 51 Zjazd PTCh i SITPCh, Opole, 7-11 wrzesień 2008. **K. Zborowski**, K. Małek, K. Gębski, G. Schroeder, L.M. Proniewicz, „Wpływ podstawników na rozkład ładunków i aromatyczność 1,3,4-oksadiazoli”.
 25. 51 Zjazd PTCh i SITPCh, Opole, 7-11 wrzesień 2008. **W. Tejchman**, **K. Zborowski**, K. Bolechała, L.M. Proniewicz, „Porównanie aromatycznego charakteru maltolu, tiomaltolu i selenomaltolu”.
 26. Sesja Sprawozdawcza Użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Puszcza Piska, 25-28 marca 2009. **K.K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Wyznaczenie parametrów modelu HOMA dla wiązania węgiel-selen. Obliczenie poziomu aromatyczności selenomaltolu”.
 27. Central European School on Physical Organic Chemistry, Przesieka 2-6 czerwiec 2009. **K.K. Zborowski**, **W. Tejchman**, L.M. Proniewicz, „A look into selenorhodanine tautomerism – DFT and AIM study”.
 28. 52 Zjazd PTCh i SITPChem, Łódź 12-16 wrzesień 2009. **K.K. Zborowski**, I. Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, „Rozszerzenie modelu HOMA na układy z wiązaniem B-C”.

29. 52 Zjazd PTCh i SITPChem, Łódź, 12-16 wrzesień 2009, **K.K. Zborowski**, M. Solà, J. Poater, L.M. Proniewicz, „Chelatoaromatyczne właściwości 8-oksychinoliny”.
30. 52 Zjazd PTCh i SITPChem, Łódź, 12-16 wrzesień 2009. W. Tejchman, **K.K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Równowagi tautomeryczne 2-selenorodaniny”.
31. Third ACC Cyfronet AGH User’s Conference. Zakopane, 18-19 marzec 2010. **K.K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Calculations of the chelatoaromatic stabilization energy in metalcomplexes of hydroxypyrones”.
32. Sesja Sprawozdawczo-Szkoleniowa Użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Goniądz, 14-16 kwiecień 2010. **K.K. Zborowski**, M. Solà, J. Poater, L.M. Proniewicz, „Badania aromatyczności metalokompleksów 8-oksychinoliny”.
33. TAM 2010 Meeting, Helsinki, Finlandia, 15-17 czerwiec 2010. **K.K. Zborowski**, M.R.Sundberg, „Theoretical study on methane interactions with inorganic species”.
34. XXII International Conference on Raman Spectroscopy, Boston, USA, 8-13 sierpień 2010. **K.M. Marzec**, B. Gawęł, W. Łasocha, L.M. Proniewicz, K.K. Zborowski, K. Małek, „Vibrational characterization of binding model of 4-thiazolidinone-2-thione with Pb_2^{2+} species”.
35. 53 Zjazd PTChem i SITPChem, Gliwice, 14-18 wrzesień, 2010. **W. Tejchman**, K.K. Zborowski, L.M. Proniewicz, „Synteza i fizykochemiczne właściwości tiopochodnej etylomaltolu”.
36. Sesja Sprawozdawczo-Szkoleniowa Użytkowników Warszawskiego Centrum KDM, Będlewo, 23-26 marzec 2011. **K.K. Zborowski**, W. Tejchman, L.M. Proniewicz, „Wyznaczenie struktury i właściwości fizykochemicznych tioetylomaltolu”.
37. 54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, 18-22 wrzesień, 2011. **K.K. Zborowski**, G. Jezierski, L.M. Proniewicz, „Równowagi tautomeryczne w układzie α -tropolonu”.
38. Fifth ACC Cyfronet AGH User’s Conference. Zakopane, 7-9 marzec 2012. **K.K. Zborowski**, I. Alkorta, J. Elguero, L.M. Proniewicz, „Calculations of the HOMA model parameters for the carbon-boron and boron-boron bonds”.
39. X Girona Seminar on Theoretical and Computational Chemistry for the Modeling of Biochemical Systems: From Theory to Applications, Girona, Hiszpania, 2-5 lipiec 2012. **K.K. Zborowski**, M. Mohammadpour, L.M. Proniewicz, „Theoretical study on properties of biologically active metal complexes of maltol and deferiprone”.
40. 40 International Conference on Coordination Chemistry, ICC40. Walencja, Hiszpania, 9-13 września 2012. **K.K. Zborowski**, L.M. Proniewicz, „Chelatoaromatic stabilization of metal complexes by selected ligands”.
41. Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences. Warszawa, 26-28 wrzesień 2012. **K.K. Zborowski**, „Some chelate rings seem to be aromatic. Nuclear independent chemical shift study on some complexes of maltol and deferiprone”.

Analiza scientrometryczna całego dorobku naukowego:

Całkowita liczba publikacji: **63**;

Liczba publikacji z Listy Filadelfijskiej: **47**;

Sumaryczny IF: **78,16**;

Średni IF na publikację z Listy Fiadelfijskiej: **1,66**;

Sumaryczny 5Year-IF: **72,30**;

Średni 5Year-IF na publikację z Listy Fiadelfijskiej: **1,54**;

Liczba wszystkich cytowań: **247**;

Liczba cytowań z wyłączeniem cytowań własnych: **208**;

Indeks Hirscha (wszystkie cytowania): **9**;

Indeks Hirscha (nie wliczając cytowań własnych): **7**;

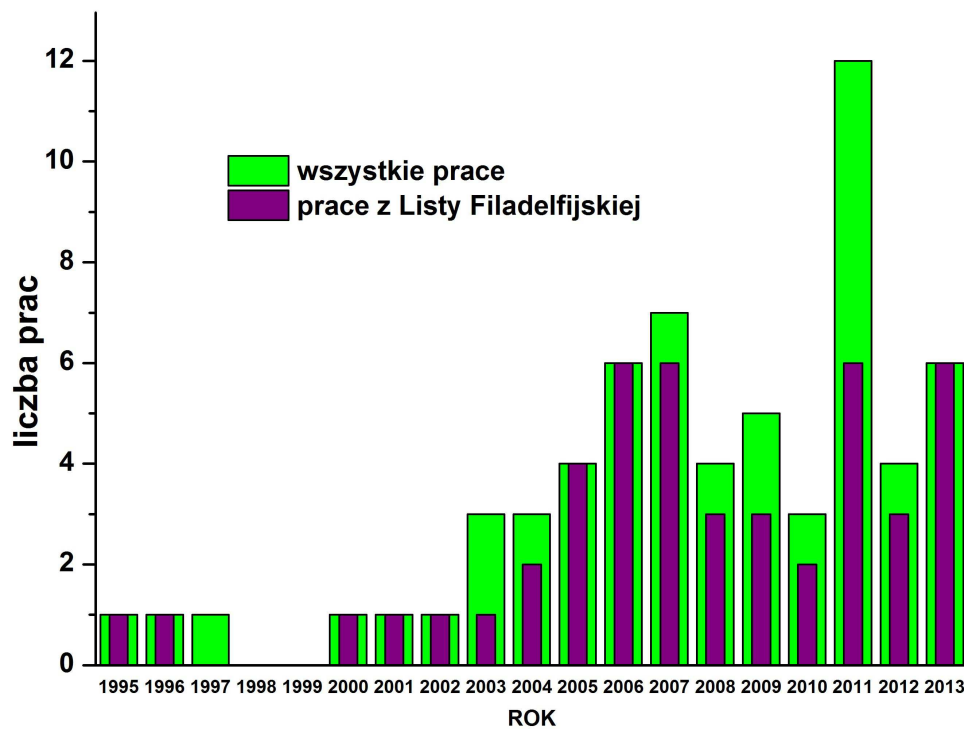
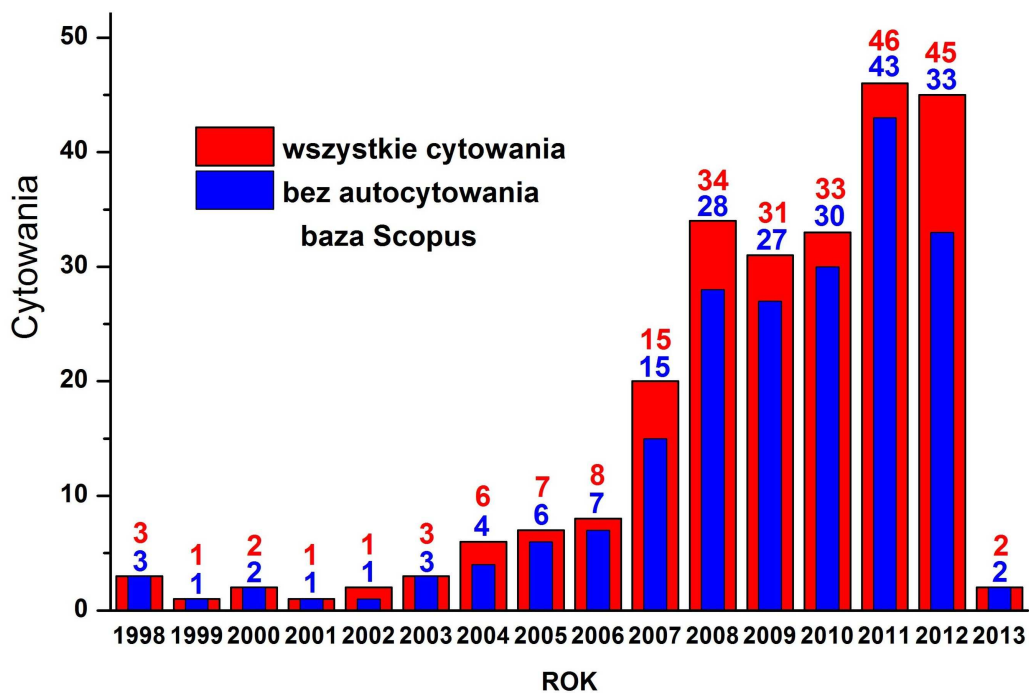
Jako autor do korespondencji w artykułach z listy filadelfijskiej: **14**;

Udział w konferencjach naukowych:

- **15** wykładów i komunikatów (w tym **10** razy jako autor prezentujący)
- **52** postery (w tym **40** razy autor prezentujący)
- **3** prezentacje sieciowe na konferencjach wirtualnych

Wartości Impact Factor podano za rok 2011.

Cytowania za bazą Scopus na dzień 12 kwietnia 2013.



Najważniejsze osiągnięcia naukowe nie wchodzące w zakres procesu habilitacyjnego:

- Szczegółowa teoretyczna interpretacja widm molekularnych maltolu i Hmcp. Widma pojedynczych molekuł, molekuł w roztworze (Hmcp) i ciele stałym (struktury polimorficzne maltolu).
- Wytlumaczenie rozdziału enancjomerów poprzez tworzenie homo- i heterochiralnych dimerów.
- Opisanie właściwości wiązania dwuwodorowego w oparciu o metodę Atomy w Cząsteczkach (AIM – Atoms in Molecules).
- Teoretyczne uzasadnienie kolejności wymywania enancjomerów wybranych tiobarbituranów. Pierwsze zastosowanie metod półempirycznych do modelowania chromatograficznego rozdziału enancjomerów.
- Teoretyczne wykazanie możliwości tworzenia kompleksów metanu z jonami metali alkalicznych i ziem alkalicznych, ich kompleksami z eterami koronowymi oraz wybranymi związkami tytanu i platyny.

Krzysztof Ibański

Załącznik 7. Informacje o działalności dydaktycznej, organizacyjnej, współpracy naukowej i działalności popularyzującej naukę. Realizacja grantów badawczych, nagrody i wyróżnienia.

Działalność dydaktyczna:

W ramach normalnego obciążenia dydaktycznego (210 godzin w roku akademickim) prowadziłem do tej pory na Wydziale Chemii UJ następujące zajęcia:

- Laboratorium Komputerowe dla studentów I roku Chemii,
- Laboratorium Komputerowe dla studentów I roku Ochrony Środowiska,
- Laboratorium Komputerowe z Podstaw Chemii Kwantowej dla studentów II roku Chemii,
- Laboratorium z Podstaw Chemii dla studentów I roku Fizyki Medycznej i Biologii,
- Konwersatorium z zastosowania Teorii Grup w Chemii w ramach konwersatoriów z Spektroskopii Molekularnej dla studentów III roku Chemii, obecnie I rok studiów 2 stopnia,
- Ćwiczenie z zastosowania metody Rezonansowego Rozproszenia Ramana w ramach Laboratorium z Spektroskopii Molekularnej dla studentów III i IV roku Chemii (w tym również po angielsku), obecnie dla I roku studiów 2 stopnia,
- Ćwiczenie specjalizacyjne z zastosowania Rezonansowego Rozproszenia Ramana w ramach laboratorium panelu specjalizacyjnego Fotochemia i Spektroskopia dla studentów IV roku Chemii, obecnie I rok studiów 2 stopnia),

Ponadto prowadziłem zajęcia dla studentów Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Tarnowie z zastosowania metod obliczeniowych w spektroskopii molekularnej.

Sprawowałem opiekę naukową nad trzema pracami magisterskimi (Piotr Mak "Badanie struktur oscylacyjnych kwasu 1-hydroksyetyleno-1,1-bifosfonowego i jego soli z jonami sodu i wapnia", Magdalena Sraga, „Teoretyczne i doświadczalne badania tris(maltolano)żelaza(III) o potencjalnym zastosowaniu w leczeniu anemii”, Krzysztof Bolechała „Wpływ podstawienia tlenu siarką na aromatyczność i tautomerię tiopochodnych maltolu” i jedną doktorską (Magdalena Sraga „N-alkilowe pochodne 3-hydroksypirydyn-4-onu i ich kompleksy z jonami żelaza”) oraz brałem udział w opracowaniu rozdziału skryptu z Spektroskopii Molekularnej dla studentów (Kamilla Małek, Krzysztof Zborowski, „Badanie związków oksymowych

metodą fourierowskiej spektroskopii rozpraszania Ramana oraz obliczeń kwantowochemicznych” w „Fotochemia i Spektroskopia Optyczna. Ćwiczenia laboratoryjne” praca zbiorowa pod redakcją Jana Najbara i Andrzeja Turka, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2009. Strony 65 – 74. ISBN 978-83-01-15977-1).

Doświadczenie naukowe zdobyte w kraju i zagranicą:

- Trzymiesięczny (październik-grudzień 2004) pobyt w Pracowni Krystalochemii Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką prof. dr hab. T. M. Krygowskiego. Stypendium Krajowe Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.
- Roczny (maj 2005 – kwiecień 2006) pobyt w Instituto de Quimica Medica (C.S.I.C.) w Madrycie pod opieką prof. Jose Elquero i dr (obecnie profesora) Ibona Alkorty. Stypendium Rządu Królestwa Hiszpanii.
- Trzymiesięczny (październik-grudzień 2007) pobyt w grupie profesora Miguela Soli na Uniwersytecie w Gironie. Konsorcjum HPC Europa.
- Pięćtygodniowy (lipiec-sierpień 2009) pobyt na Uniwersytecie w Helsinkach w ramach stypendium konsorcjum HPC Europa 2 jako gość prof. Markku Sundberga.
- Ośmiotygodniowy (czerwiec – sierpień 2011) pobyt na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu w ramach stypendium HPC Europa 2 jako gość prof. Olivera Parisela.
- Czterotygodniowy (sierpień – wrzesień 2012) pobyt na Uniwersytecie Jaume I w Castellon de la Plana w ramach stypendium konsorcjum HPC Europa 2 jako gość prof. Juana Andresa
- Ponadto odbyłem pięć 1-2 tygodniowych krótkich pobytów badawczych w Madrycie (1), Gironie (3) i Helsinkach (1).

Recenzje prac naukowych i projektów badawczych:

Dotychczas wykonywałem recenzje następujących dokumentów:

- Prac naukowych w czasopismach: Arkivoc (7 recenzji), Carbohydrate Research (1), Chemical Physics Letters (6), Comptes Rendus Chimie (1) Computational and Theoretical Chemistry (1), Electrochimica Acta (1), Journal of Molecular Structure (3), Journal of Molecular Structure THEOCHEM (1), Journal of Physical Organic Chemistry (1), Journal of Porphyrins and Phthalocyanines (1), Journal of the Chemical Society of Pakistan (1), Spectrochimica Acta (2), Structural Chemistry (4), Tetrahedron (2), Theoretical Chemistry Accounts (1).

- Wniosków grantowych doktorantów starających się o finansowanie w ramach programu „Przedsiębiorczy doktorant – inwestycja w innowacyjny rozwój regionu” prowadzonym przez Dolnośląski Urząd Marszałkowski, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Programu Społecznego. Ocena trzech wniosków w 2010 i jednego w 2011 roku.

- Dwóch prac doktorskich dla Uniwersytetu w Karaczi (Pakistan). Humera Anwer „Complexation of Vanadyl Compounds with Maltol” (2008) oraz Saeed Abbas „Comparative Study of Demetalation (Specially V^{N+}) Methods of Petroleum Distillation Residue (PDR) or Heavy Fuel Oil (2011).

- Wniosku grantowego dla ACS Petroleum Research Fund, Stany Zjednoczone (2011)

Udział w pracach na rzecz czasopism naukowych:

- Associate Editor czasopisma Central European Journal of Chemistry, 2009 rok.
- Członek Editorial Board of Referees czasopisma Arkivoc, od 2008 do teraz.

Realizacja grantów badawczych:

Udział w trzech grantach finansowanych przez KBN, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Narodowe Centrum Nauki:

- Grant promotorski 3 T09A 129 19 „Wyznaczenie struktur molekularnych wybranych cykloketoenoli i ich oksowanadowych kompleksów użytecznych w terapii cukrzycy”. Główny wykonawca, kierownik prof. dr hab. Leonard M. Proniewicz, grant zakończony 30.09.2001.
- Grant N N204 544839 ”badania nad zjawiskiem chelatoaromatyczności”. Kierownik projektu, grant zakończony 16.03.2013.
- Grant N N204 354840, „Synteza i spektroskopowa charakterystyka oraz badania aktywności biologicznej enzymatycznych katalizatorów immobilizowanych na nowych nośnikach polimerowych”. Wykonawca, kierownik dr hab. Edyta Proniewicz, grant w trakcie realizacji.

Granty z Centralnej Rezerwy Badań Własnych Uniwersytetu Jagiellońskiego i Wydziałowej Rezerwy Badań Własnych Wydziału Chemii UJ:

- 2003: “Badania równowag tautomerycznych w roztworach wybranych hydroksypyronów”, kierownik grantu.

- 2004: “Teoretyczne i eksperymentalne badania wybranych grup bioligandów i ich połączeń koordynacyjnych”, kierownik grantu.
- 2006: “Teoretyczne badania wpływu podstawienia atomów tlenu atomami siarki na właściwości maltolu”, kierownik grantu.
- 2008: “Synteza i badania selenowych pochodnych hydroksypyronów”, kierownik grantu.
- 2009: “Nowe ligandy dla kompleksów chelatoaromatycznych”, kierownik grantu.
- 2010: „Badania oddziaływań metanu z metalokompleksami wybranych eterów koronowych”, kierownik grantu.

Realizacja grantów badawczych w ramach programów HPC Europa i HPC Europa2 „Pan-European Research Infrastructure on High Performance Computing (<http://www.hpc-europa.org/>) finansowanym przez Komisję Europejską Capacities Area – research Infrastructures.

- “Theoretical investigation on aromaticity of hydroxypyrones and their metalcomplexes”, projekt realizowany w Barcelona Supercomputer Center, związany z pobytem na Uniwersytecie w Gironie Hiszpania (2007).
- “Theoretical study on methane interaction with inorganic species”, projekt realizowany z centrum komputerowym CSC w Espoo, związany z pobytem na Uniwersytecie w Helsinkach, Finlandia (2008).
- “Theoretical study on methane interaction with metal complexes of selected crown ethers, projekt realizowany z centrum komputerowym CSC w Espoo, Finlandia, wirtualnie z Krakowa (2009).
- “Binding of methane to selected titanium moieties”, projekt realizowany w Centre Informatique National de l’Enseignement Supérieur w Montpellier, związany z pobytem na Uniwersytecie Piotra i Marii Curie w Paryżu (2011).
- “Interactions of platinum(II) compounds with methane”, projekt realizowany w Barcelona Supercomputer Center, związany z pobytem na Uniwersytecie w Castellon, Hiszpania (2012).

Nagrody i wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych:

- Konkurs na Najlepszą Pracę Magisterską organizowany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne, wyróżnienie (jedno z drugich miejsc) dla pracy „Przybliżenie Francka-Condona w widmach rezonansowego rozproszenia ramanowskiego”, 1995.
- Wyróżnienie Rady Wydziału Chemii UJ (uchwałą z dnia 27 września 2001 r.) dla pracy doktorskiej „Teoretyczne i doświadczalne badania struktur molekularnych cyklicznych α -ketoenoli i ich związków kompleksowych z jonem wanadu(IV) o potencjalnym znaczeniu w terapii cukrzycowej”.
- Stypendysta Rektorskiego Funduszu Stypendialnego Uniwersytetu Jagiellońskiego na rok akademicki 2002 – 2003.
- 2005 r. - Zespołowa Nagroda Rektora UJ (I stopnia) dla członków Zespołu Spektroskopii Oscylacyjnej na Wydziale Chemii UJ za osiągnięcia naukowe w 2004 r.
- 2006 r. - Zespołowa Nagroda Ministra Edukacji i Sportu (I stopnia) dla członków Zespołu Spektroskopii Oscylacyjnej na Wydziale Chemii UJ za osiągnięcia naukowe w 2005 r.
- 2008 r. - Specjalna Zespołowa Nagroda Rektora UJ dla członków Zespołu Spektroskopii Oscylacyjnej na Wydziale Chemii UJ za wybitne osiągnięcia naukowe w 2007 r.
- 2009 r. - Zespołowa Nagroda Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego (I stopnia) dla członków Zespołu Spektroskopii Oscylacyjnej na Wydziale Chemii UJ za osiągnięcia naukowe w 2008 r.
- 2010 r. - Zespołowa Nagroda Rektora UJ (II stopnia) dla członków Zespołu Spektroskopii Oscylacyjnej na Wydziale Chemii UJ za osiągnięcia naukowe w 2009 r.

Popularyzacja nauki:

- Udział w organizacji (konsultant) I Praktycznej Szkoły Modelowania Molekularnego organizowanej przez portal Molnet.eu (2009), http://www.molnet.eu/index.php?option=com_content&view=category&id=46&Itemid=71
- Artykuły popularyzujące naukę w portalu „Siła wiedzy”, <http://www.sila-wiedzy.pl/>. Autorstwo dwóch oraz współautorstwo jednego artykułu. Szczegóły w spisie wszystkich publikacji naukowych (niestety skończył się czas finansowania portalu i artykuły nie są już dostępne w sieci).

- Artykuł okolicznościowy (na zaproszenie) o latach młodości Marii Skłodowskiej w okolicznościowym numerze „Arbor” (czasopismo Hiszpańskiej Akademii Nauk) z okazji Międzynarodowego Roku Chemii.

Inne:

- Członek Zespołu Ekspertów Zewnętrznych Narodowego Programu Foresight Polska 2020.
- Członek zespołu przygotowującego wniosek Wydziału Chemii UJ do CHE Excellent Ranking.

