

**Dr inż. Joanna Nowicka-Scheibe**

**Autoreferat**

do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Osiągnięcia naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego przedstawiają cykl czternastu publikacji naukowych wydanych po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Temat cyklu prac:

**"Synteza i badania związków organicznych o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych".**

**Szczecin, 2013 r.**

## **1. IMIĘ i NAZWISKO: Joanna Nowicka-Scheibe**

### **2. Stopnie naukowe i tytuły zawodowe**

1981 - magister inżynier chemik, specjalność: chemia i technologia organiczna, Politechnika Szczecińska

(praca magisterska pt. "Próby syntezy soli 1,1-dialkilo-2-[2-arylotioetylo]pirolidyniowych, 26.05.1981r.)

1996- doktor nauk chemicznych w zakresie chemii organicznej, Uniwersytet Wrocławski

(praca doktorska pt. "Synteza i właściwości kompleksów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $(\text{NHN})^+$  i  $(\text{NHN})^-$ , 27.06.1996r.)

### **3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu**

1.10.1981 - 31.09.1996 - asystent w Instytucie Chemii Podstawowej w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej

17.01.1989r. - 15.11. 1989r. - urlop macierzyński

16.11.1989r. - 30.09.1992r. - urlop wychowawczy

1. 10.1996 - do dnia dzisiejszego - adiunkt w Instytucie Chemii i Podstaw Ochrony Środowiska w Zakładzie Chemii Organicznej Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (dawniej Politechnika Szczecińska).

### **4. Osiągnięcie naukowe określone w art. 16 ust.2 ustawy z dnia 14 marca 2003r.**

#### **a) Tytuł osiągnięcia naukowego:**

**" Synteza i badania związków organicznych o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych"**

## b) Wykaz publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną:

Impact factor (IF) publikacji naukowych podano zgodnie z rokiem ich opublikowania

**H-1. J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech, J.G. Sośnicki, T. Głowiak, W. Sawka-Dobrowolska  
L. Sobczyk;  
*J.Mol. Struct.* 655 (2003) 17-22;  
Structural studies on (3,4,8,9) – dibenzo - 2,7 – dioxa -5,10-diaza [4.4.4] propellanes  
(DDDP ).

**IF (2003) = 1.021**

**H-2. J. Nowicka-Scheibe**, J.G. Sośnicki, E. Grech, T. Głowiak, L. Sobczyk;  
*Polish J. Chem.* 77 (2003) 1419-1426;  
On a New Unexpected Benzoxazino-Benzoxazine Derivative.

**IF (2003) = 0.515**

**H-3. J. Nowicka-Scheibe**, J.G. Sośnicki, W. Sawka-Dobrowolska,  
*Tetrahedron Letters* 48 (2007) 5439-5442;  
Regio- and diastereoselective synthesis of (3,4,8,9)-dibenzo-2,7-dioxa-  
5,10- diaza[4.4.4] propellanes from 4-substituted 1,2-cyclohexane diones and  
o-aminophenols, a computational approach to regioselectivity prediction

**IF (2007) = 2.615**

**H-4. J. Nowicka-Scheibe**,  
*Synthetic Communications* 2013 DOI:10.1080/00397911.2012.696302;  
Easy access to cis 3-(benzoxazol-2-yl)cyclopentanecarboxylic acids from  
camphorquinone and o-aminophenols via an unexpected opening of camphor ring.

**IF (2011) = 1.062**

**H-5. J. Nowicka-Scheibe**,  
Zgłoszenie patentowe nr P. 397553 pt.  
" Kwas *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)-cyklopentanowy z D,L-kamforochinonu i *o*-aminofenoli  
i sposób regioselektywnej syntezy kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)-cyklopentanowego z  
D,L-kamforochinonu i *o*-aminofenoli"

**H-6.** W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, H. Ptasiewicz-Bąk,  
H. Rundlof, J. Krawczyk, M. Nowina-Konopka, P. Jasielski,  
J.A. Janik, M. Prager, O. Steinsvoll, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**;  
*J.Chem.Phys.* 123,124305 (2005);  
Elastic, quasielastic, and inelastic neutron-scattering studies  
on the charge-transfer hexamethylbenzene-tetracyanoquinodimethane complex.

**IF (2005) = 3.138**

- H-7.** W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**,  
A. Pawlukojć;  
*Structural Chemistry*  
Vol.16, No.3.June 2005 (2005);  
Structure and Vibrational Spectra of 1:1 Chloranilic Acid (CLA)  
Tetramethylpyrazine (TMP) Complex.  
**IF (2005) = 1.333**
- H-8.** A. Pawlukojć, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk,  
E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe** ,  
*Chemical Physics* 327 (2006) 311-318 ;  
X-ray diffraction, inelastic neutron scattering (INS) and infrared (IR) studies on  
2:1 hexamethylbenzene (HMB) – tetracyanoethylene ( TCNE ) complex.  
  
**IF (2006) = 1.984**
- H-9.** **J. Nowicka-Scheibe** , E. Grech, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk,  
*Polish J. Chem.* 81, No 5-6 (2007) 643-652;  
Structure and vibrational spectra of 1:1 squaric acid (H<sub>2</sub>SQ) – tetramethylpyrazine  
(TMP) adduct  
  
**IF (2007) = 0.483**
- H-10.** A. Pawlukojć, L. Sobczyk, M Prager, G. Bator, E Grech, **J. Nowicka-Scheibe**.  
*J.Mol. Struct.* 892 (2008) 261-267;  
DFT calculations of 2,6-dimethylpyrazine (2,6 DMP) and its complex with  
chloranilic acid (CLA): Comparison to INS, IR and Raman vibration spectra.  
  
**IF (2008) = 1.594**
- H-11.** **J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech, W. Sawka-Dobrowolska , G. Bator ,  
A. Pawlukojć , L. Sobczyk ;  
*Journal of Molecular Structure* 976 (2010) 30–35  
Structure and vibrational spectra of squaric acid complexes with  
4,4- and 5,5-dimethyl-2,2-bipyridine  
  
**IF (2011) = 1.611**
- H-12.** A. Pawlukojć, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech,  
**J. Nowicka-Scheibe**  
*Chemical Physics* 380 (2011) 34–39  
The structure and vibrational spectra of the 2,5-dimethylpyrazine (2,5-DMP)  
1:1 adduct with 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-p-benzoquinone (CLA).  
  
**IF (2011) = 1.900**
- H-13.** G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, L.Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**,  
A. Pawlukojć, Joachim Wuttke, Jan Baran, and Magdalena Owczarek  
*Journal of Chemical Physics* 135, 044509 (2011))

4,4', 5,5'- and 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridyls: The structure, phase transition, vibrations and methyl group tunneling of their complexes with chloranilic acid.

**IF (2011) = 3.333**

**H-14.** G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, M. Owczarek, A. Pawlukojć, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**.

*Chemical Physics* 392 (2012) 114–121

Hydrogen bonded NHO chains formed by chloranilic acid (CLA) with 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-bipyridyl (dtBBP) in the solid state

**IF (2011) = 1.900**

Sumaryczny *impact factor* : **IF = 22.489**

Średni IF dla 14 publikacji: **1.606**

wg 2011 Journal Citation Reports® (Thomson Reuters, 2012).

### **c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników.**

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna pt.: " Synteza i badania związków organicznych o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych" obejmuje 14 publikacji (**H-1-H-14**). Niniejsza kompilacja nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników, ale stanowi ich zwięzłą charakterystykę. Wszystkie szczegóły – dane liczbowe, tabele, równania, pełne dane krystalograficzne, jak również opis stosowanej metodologii, zawarte są w załączonych publikacjach i w materiałach uzupełniających (*supporting information*) do wybranych publikacji. Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono pogrubionymi symbolami np. [**H-1**]; pozostałe publikacje cytowane w omówieniu numerowano według kolejności ich występowania.

### **d) Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń stosowanych w autoreferacie**

NLO	(ang. Nonlinear optics) - związki o właściwościach optycznie nieliniowych
SHG	(ang. second harmonic generation) - generacja drugiej harmonicznej
THG	(ang. third harmonic generation) - generacja harmonicznej trzeciego rzędu
NCS	(ang. noncentrosymmetric) - niecentrosymetryczność
CT	(ang. charge transfer) - przeniesienie ładunku

DNBB	3,9-dinitro-5a,6,11a,12-tetrahydro[1,4]benzoksazyno[3,2-b] [1,4] benzoksazyna
DDDP	(3,4,8,9)-dibenzo-2,7-dioxa-5,10-diaza[4.4.4]propellan
HMB	heksametylobenzen
TMP	tetrametylopirazyna
2,5-DMP	2,5-dimetylopirazyna
2,6- DMP	2,6-dimetylopirazyna
4,4'-DMBP	4,4'- dimetylo-2,2'- bipirydyna
5,5'-DMBP	5,5'- dimetylo-2,2'- bipirydyna
6,6'-DMBP	6,6'- dimetylo-2,2'- bipirydyna
dtBBP	4,4'-di-t-butylo-2,2'-bipirydyna
TCNQ	(ang. tetracyanoquinodimethane) - 7,7,8,8-tetracyjanochino-dimetan
TCNE	(ang. tetracyanoethylene) - tetracyjanoetylen
CLA	(ang. chloranilic acid) - kwas chloranilowy, 2,5-dichloro-3,6-dihydroksy-p-benzochinon
H <sub>2</sub> SQ	(ang. squaric acid) - kwas kwadratowy, 3,4-dihydroksy-cyklobut-3-ene-1,2-dion
INS	(ang. inelastic neutron scattering) - nieelastyczne rozpraszanie neutronów
QENS	(ang. quasielastic neutron scattering) quasielastyczne rozpraszanie neutronów
TCNB	(ang. tetracyanobenzene) - tetracjanobenzen
TGA	(ang. thermogravimetric analysis) - analiza termogravimetryczna
DTA	(ang. differential thermal analysis) - różnicowa analiza termiczna
DSC	(ang. differential scanning calorimetry) - różnicowa analiza kalorymetryczna

## 1. Wstęp i cel rozprawy pt.

### " Synteza i badania związków o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych "

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej rozprawie habilitacyjnej jest synteza i badania związków organicznych o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych, oznaczanych skrótem NLO (ang. Nonlinear optics).

O efektach optycznie nieliniowych w organicznych materiałach doniesiono po raz pierwszy we wczesnych latach 70-tych XX w. Od tego czasu trwają nieustanne poszukiwania

nowych związków organicznych o coraz lepszych właściwościach, które pozwolą na zastosowanie ich w optoelektronice. Obecnie wykorzystanie organicznych związków w rozwoju fotonowych technologii stanowi jedną z najlepszych alternatyw wobec tradycyjnej elektroniki. Dzisiaj zastosowanie organicznych materiałów jest ogromne, począwszy od komputerów optycznych, a skończywszy na inteligentnych sieciach światłowodowych (telefonicznych, komputerowych) funkcjonujących na zasadzie sieci neuronowej, pozwalającej na błyskawiczny wzrost prędkości przesyłu informacji. Mimo ogromnego postępu w tej dziedzinie gwałtowny rozwój cywilizacji informatycznej i telekomunikacyjnej wymusza nieustanne udoskonalanie istniejących technologii w oparciu o istniejące materiały organiczne oraz dalsze poszukiwanie nowych organicznych nośników informacji.

W ciągu ostatnich dwóch dekad synteza materiałów o właściwościach optycznie nieliniowych (NLO) i ich hiperpolaryzowalność, stały się ważnym obszarem szeroko zakrojonych badań. Wiele działań eksperymentalnych i teoretycznych koncentruje się na określeniu parametrów NLO takich, jak harmoniczna drugiego (SHG, ang. second harmonic generation) bądź trzeciego rzędu (THG, ang. third harmonic generation), które są generowane poprzez nieliniowe oddziaływania zachodzące w kryształach, a także na ich zależności od hiperpolaryzowalności molekuly ( $\beta$  i  $\gamma$ ). Obecnie wiele uwagi poświęca się organicznym materiałom NLO ze względu na ich dużą pierwszą ( $\beta$ ) i drugą ( $\gamma$ ) hiperpolaryzowalność oraz wysoką odporność na uszkodzenia laserowe w porównaniu z materiałami nieorganicznymi.<sup>1</sup>

Możliwość modyfikowania struktur związków organicznych w wyniku wszechstronnej syntezy, w celu zmaksymalizowania ich użyteczności w zależności od potrzeb, pozwala właśnie materiały organiczne uznawać za "materiały przyszłości".<sup>1-4</sup>

Na ogół poziom odpowiedzi SHG, będący efektem nieliniowych oddziaływań zachodzących w kryształach, jest więc zależny od jego struktury. Podstawowa struktura organicznych materiałów NLO opiera się na systemie wiązań  $\pi$ . Nakładanie się  $\pi$  orbitali, delokalizacja rozkładu ładunku elektronowego, prowadzi do dużej mobilności gęstości elektronowej. Stopień przeniesienia ładunku przez chromofory NLO określa wyjściowy poziom SHG. Stąd, funkcjonalizacja obu końców  $\pi$ -systemu odpowiednimi grupami donorów i akceptorów elektronów może zwiększyć asymetryczność rozkładu elektronowego, prowadząc do zwiększonej nieliniowości optycznej. Dlatego też główne wysiłki w syntezie organicznych materiałów o właściwościach NLO skupiają się na manipulowaniu tymi czynnikami, w obszarze inżynierii cząsteczki, aby otrzymać niecentrosymetryczną strukturę molekularną.<sup>5</sup> Niecentrosymetryczność (ang. noncentrosymmetric-NCS) kryształu jest więc zasadniczym i istotnym warunkiem dla materiału o właściwościach NLO. Ostatnie badania wykazały, że

cząsteczki organiczne z rozszerzonym układem sprzężonym wykazują właściwości NLO z lepszymi cechami niż tradycyjne znane nieliniowe materiały nieorganiczne. Jak wcześniej wspomniano, jedną z powszechnie stosowanych strategii projektowania układu  $\pi$ -elektronochromoforowego dla zastosowań NLO jest zakończenie sprzężonych mostków podstawnikami, odpowiednio, z silnymi donorami i akceptorami elektronów.<sup>6a,b</sup>

Schemat typowego chromoforu molekularnego występującego w związkach wykazujących właściwości NLO można przedstawić jako układ D- $\pi$ -A, gdzie D jest donorem,  $\pi$ -sprzężonym mostkiem i A-akceptorem elektronów.

Tak zbudowany układ podstawowy można optymalizować w celu doskonalenia charakterystyk NLO w trzech aspektach:

- 1) wybranie sprzężonego mostka i zwiększenie siły i liczby donorowych i akceptorowych grup,<sup>7a,b,c</sup>
- 2) zmiana charakteru sprzężonych mostków,<sup>8a,b,c</sup>
- 3) zwiększenie długości sprzężenia w mostku.

Połączenie i kombinacja tych trzech elementów strategii modyfikacji struktury okazuje się skuteczna w większości konstruowanych cząsteczek o spodziewanych właściwościach NLO. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom aplikacyjnym, projektowanie nowych materiałów o właściwościach NLO powinno zapewnić ich dużą hiperpolaryzowalność, stabilność termiczną i wysoką przezroczystość.<sup>1</sup>

Wśród materiałów organicznych mających właściwości optycznie nieliniowe znane są związki organiczne posiadające w swojej strukturze szkielet benzoksazyno-benzoksazyny. W badaniach nad tym układem stwierdzono, że związki te krystalizują w niecentrosymetrycznych grupach przestrzennych, spełniają więc zasadniczy i istotny warunek dla układów o właściwościach NLO pozwalający zakwalifikować je jako materiały o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice.<sup>9</sup>

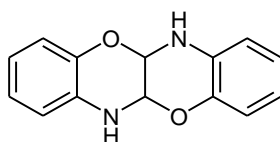
Celem moich badań jest poszukiwanie nowych związków organicznych o niecentrosymetrycznej strukturze molekularnej, które mogą być potencjalnymi materiałami wykazującymi nieliniowość optyczną (NLO) oraz inne efekty elektro-optyczne. Obejmują one głównie syntezę i badania spektroskopowe nowych związków (tzw. propellanów) opartych na szkielecie benzoksazyno-benzoksazyny, a także syntezę i badania kompleksów molekularnych (utworzonych zarówno poprzez wiązanie wodorowe jak i przeniesienie ładunku, tzw. kompleksów "charge transfer" (CT)), które niezależnie od upatrywanej



niecentrosymetryczności struktury, wymaganej dla związków o potencjalnych właściwościach NLO, były także obiektem szeroko zakrojonych badań fizykochemicznych.

## 2. " Propellany" o szkielecie benzoksazyno-benzoksazyny.

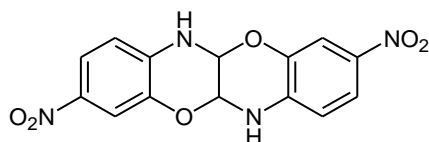
Do związków organicznych, których właściwości pozwalają zaliczyć je do nowych materiałów posiadających charakter optycznie nieliniowy, należą pochodne benzoksazyno-benzoksazyny (Rys. 1), krystalizujące w niecentrosymetrycznych grupach przestrzennych, co wskazuje, że mogą one mieć zastosowanie jako materiały dla optyki nieliniowej.<sup>10,11</sup>



Benzoksazyno-benzoksazyna

Rysunek 1.

Szczególnie istotne miejsce w literaturze, jako związek wykazujący interesujące właściwości zarówno fotochemiczne, jak i fotofizyczne<sup>9,12</sup> zajmuje, posiadająca wysoki współczynnik nieliniowości, 3,9-dinitro-5a,6,11a,12-tetrahydro[1,4]benzoksazyno[3,2-b][1,4]benzoksazyna (DNBB), (Rys. 2).

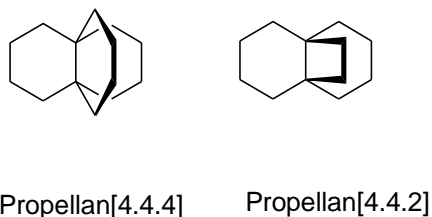


DNBB

Rysunek 2.

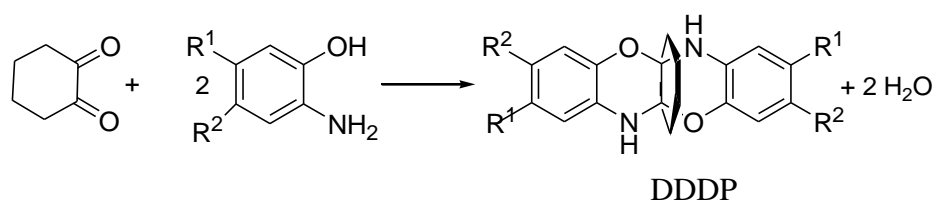
DNBB krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej Cc, a generowana dla niej druga harmoniczna (SHG) osiąga wartość 200 razy większą od wzorcowego mocznika.<sup>12</sup> Układ benzoksazyno-benzoksazyny otrzymano w wyniku kondensacji o-aminofenolu z gliksalem, związkiem 1,2-dikarbonylowym.<sup>11</sup> We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że w reakcji kondensacji różnie podstawionych o-aminofenoli z 1,2-cykloheksanodionem powstają także pochodne tricykliczne tzw. propellany (Schemat 1) **[H-1]**, które według literatury są molekułami posiadającymi układ śmigła, bądź wiatraka, związany przez

pojedyncze wiązanie C-C. (Nazwa „propellan” została wprowadzona w 1966r. przez Bloomfielda i Irelana dla zsyntezowanego propellanu[4.4.2] (Rys. 3).<sup>13</sup>



Rysunek 3.

Moje początkowe badania dotyczyły syntezy i badań strukturalnych metylowej i nitrowych pochodnych (3,4,8,9)-dibenzo-2,7-dioxa-5,10-diaza[4.4.4]propellanów (DDDP), (Schemat 1). **[H-1]**



- (1)  $R^1, R^2 = H$
- (2)  $R^1 = H, R^2 = CH_3$
- (3)  $R^1 = H, R^2 = NO_2$
- (4)  $R^1 = NO_2, R^2 = H$

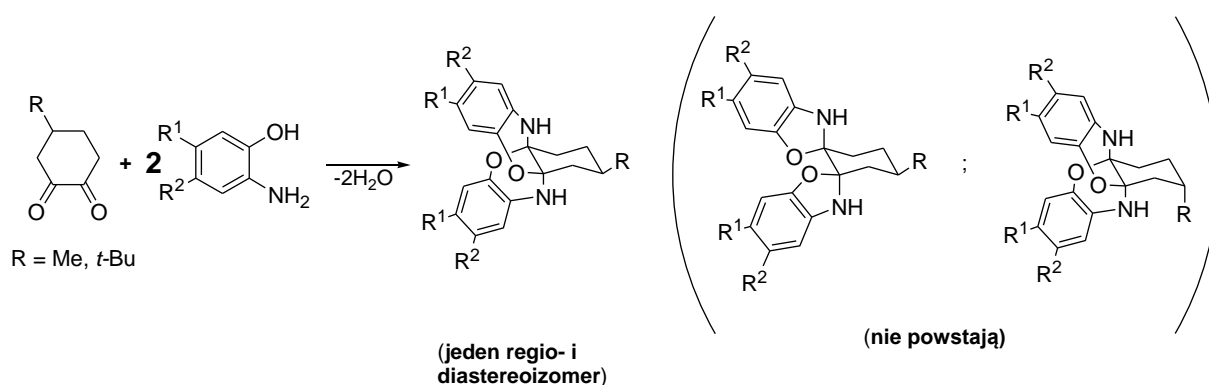
Schemat 1.

W tej serii otrzymanych przeze mnie związków, szczególnie interesująca okazała się być 17,21-dinitropochodna DDDP (3), Schemat 1, analogiczna do posiadającego wysoki współczynnik nieliniowości DNBB (Rys.2), mającego w literaturze istotne miejsce jako związek wykazujący interesujące właściwości zarówno fotochemiczne, jak i fotofizyczne.<sup>9,12</sup> Wszystkie otrzymane pochodne scharakteryzowano przy pomocy badań <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR oraz IR oraz wyznaczono ich struktury rentgenowskie. **[H-1]**

Z punktu widzenia poszukiwań potencjalnych właściwości optycznie nieliniowych najbardziej interesująca okazała się, jak już wspomniano, 17,21-dinitropochodna DDDP (3), krystalizująca w **niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej Pcn2**. Upakowanie w komórce elementarnej przedstawiono w pracy [H-1], pokazując, że jej uporządkowanie jest zdeterminowane, w dużej mierze, utworzonymi wiązaniami wodorowymi pomiędzy grupami nitrowymi i N-H lub C-H wiązaniami pierścieni fenylowych sąsiednich molekuł. **Parametry kryształu (Tab.1w [H-1]) kwalifikujące je do struktury niecentrosymetrycznej, rokuja**

dla tego związku obiecujące właściwości jako materiału do zastosowań w optoelektronice.

Kontynuując badania w tym temacie przeprowadzono reakcje różnie podstawionych o-aminofenoli z 4-metylo- i 4-*t*-butylo-1,2-cykloheksanodionem [**H-3**], Tab.1. W badanych reakcjach stwierdzono istotny wpływ podstawników w o-aminofenolach oraz wielkości podstawnika w pierścieniu 1,2-cykloheksanodionu, zarówno na reaktywność, jak i stereochemię reakcji. Pokazano m.in., że omawiane reakcje kondensacji, w sposób regio- i stereoselektywny prowadzą do dibenzodioxadiaza [4.4.4] propellanu (**5-11**), jako pojedynczego diastereoizomeru i są niezależne od wielkości podstawników w użytych 1,2-cykloheksanodionach (Schemat 2, Tabela 1), [**H-3**]. Zauważono również, że w przeciwieństwie do wcześniej opisanej niecentrosymetrycznej dinitropochodnej (3), [H-1], powstającej w wyniku kondensacji 5-nitro-2-aminofenolu z 1,2-cykloheksanodionem, 5-nitro-2-aminofenol z 4-metylo- i 4-*t*-butylo-1,2-cykloheksanodionem jest niereaktywny.



Schemat 2.

Tabela 1.

Związek	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Wydajność [%] <sup>a</sup>
<b>5</b>	Me	H	H	47
<b>6</b>	Me	H	NO <sub>2</sub>	66
<b>7</b>	Me	Cl	H	62
<b>8</b>	<i>t</i> -Bu	H	H	50
<b>9</b>	<i>t</i> -Bu	H	NO <sub>2</sub>	82
<b>10</b>	<i>t</i> -Bu	Cl	H	62
<b>11</b>	<i>t</i> -Bu	H	Cl	86

<sup>a</sup> – pojedynczy diastereoizomer;

Należy zauważyć również, że będące obiektem badań syntetycznych pochodne benzoksazyny, mogą pełnić także rolę potencjalnych farmaceutyków, gdyż związki zawierające układ benzoksazyny wykazują aktywność biologiczną.<sup>14</sup>

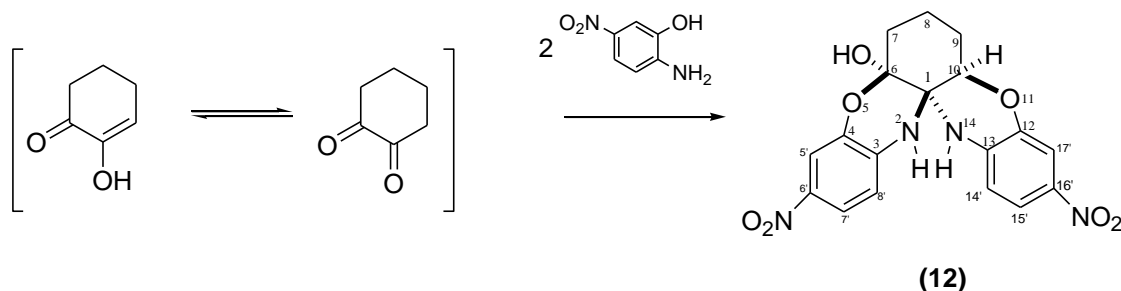
### **3. Reakcje kondensacji przy użyciu różnie podstawionych mono- i policyklicznych 1,2-diketonów oraz wybranych pochodnych o-aminofenoli, jako N,O-dinukleofili, prowadzące do innego produktu niż oczekiwany "propellan" o szkielecie benzoksazyno-benzoksazyny.**

Podążając w kierunku uzyskania materiałów o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych, otrzymanie niecentrosymetrycznej 17,21-dinitro pochodnej propellanu (DDDP) (**3**), opisanej w pracy [H-1], zachęciło mnie do rozszerzenia syntezy tych związków poprzez zastosowanie różnych cyklicznych diketonów, a także przeprowadzenie tych reakcji w innych warunkach. W tym celu powtórzono syntezę wybranych propellanów opisanych w pracy [H-1, H-3] i wykorzystano stosowaną wcześniej reakcję kondensacji przy użyciu różnie podstawionych mono- i policyklicznych 1,2-diketonów, tj.: 3-metylocyklopentano-1,2-dionu, cykloheksano-1,2-dionu, 3-metylocykloheksano-1,2-dionu, 3-t-butylocykloheksano-1,2-dionu, D,L-kamforochinonu oraz wybranych, różnie podstawionych o-aminofenoli, jako N,O-dinukleofili. Dobór reagentów miał na celu sprawdzenie jaki wpływ na przebieg reakcji mają różne elementy struktury oraz rodzaj i charakter podstawników. Ponadto, zastosowanie szerokiego wachlarza reagentów zróżnicowanych pod względem strukturalnym i elektronowym pozwoliło sprawdzić, jaki wpływ te cechy mogą mieć na budowę niecentrosymetrycznej struktury, a tym samym na potencjalne właściwości optycznie nieliniowe produktów.

Doświadczenie syntetyczne zdobyte w poprzednich badaniach w zakresie syntezy propellanów zasugerowało również zbadanie poszczególnych reakcji w różnych warunkach (stechiometria, temperatura, użyty rozpuszczalnik bądź dodatek katalizatora). Analiza zależności przeprowadzanych syntez od wymienionych parametrów, pozwoliła na zoptymalizowanie reakcji, a także dała odpowiedź, jaki wpływ mają te warunki na kierunek reakcji i budowę otrzymanego produktu.

Szczególnie interesujące były przypadki, kiedy reakcja między 1,2-cykloheksanodionem, a N,O-dinukleofilem prowadzi do innego produktu (**12**) niż oczekiwany propellan [H-2], a reakcja bicyklicznego 1,2-diketonu - D,L-kamforochinonu i różnie podstawionych o-aminoalkoholi prowadzi do cis-pochodnych kwasu benzoksazoilocyklopentanokarboksylowego. [H-4]

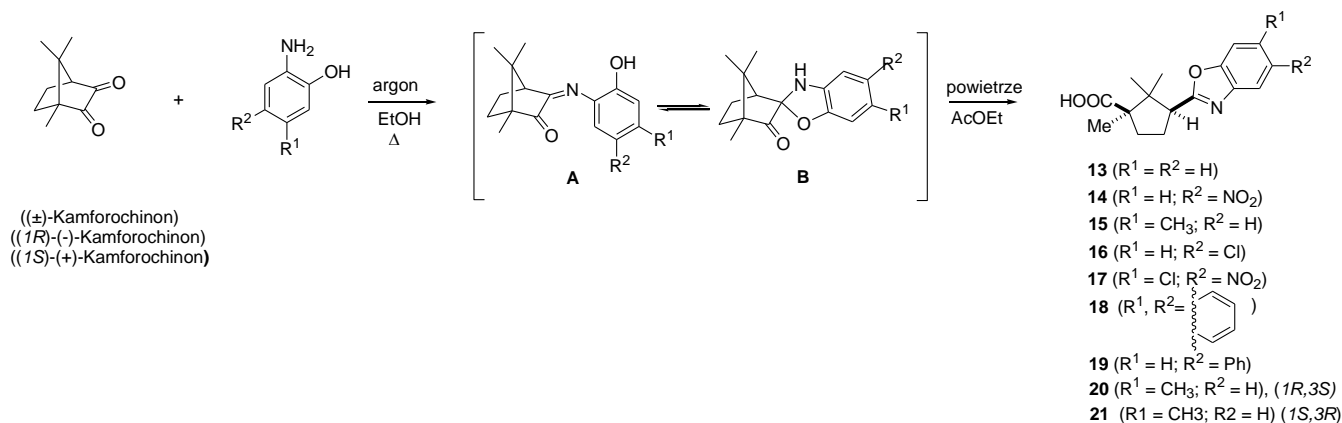
Zmiana warunków reakcji 1,2-cykloheksanodionu, posiadającego aktywną  $\alpha$ -pozycję w stosunku do grupy karbonylowej, występującego w różnych postaciach keto-enolowych<sup>15,16,17</sup>, z *o*-aminofenolem, pozwoliła otrzymać zamiast propellanu, **nieopisany w literaturze, rzadki heterocykliczny układ z podstawnikami na trzech sąsiednich atomach węgla pierścienia cykloheksanu** ((12), Schemat 3). [H-2]



Schemat 3

Strukturę produktu (12) wyznaczono na podstawie analizy rentgenostrukturalnej,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR i IR. Zaproponowano również prawdopodobny mechanizm omawianej reakcji. [H-2]

Kolejnym, niespodziewanym produktem zakończyła się reakcja *o*-aminofenoli z bicyklicznym 1,2-diketonem - D,L-kamforochinonem, przebiegająca w warunkach dostępu powietrza, prowadząc do pochodnych kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)cyklopentanowego (13-21), [H-4]. Budowa produktów została potwierdzona analizą wykonaną przy wykorzystaniu metody  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  NMR, IR, GCMS oraz analizy rentgenostrukturalnej. Analiza produktów pośrednich reakcji pozwoliła zaproponować jej mechanizm. Przebiega ona dwuetapowo: w pierwszym etapie reakcja prowadzona w bezwodnym etanolu i w atmosferze argonu prowadzi do utworzenia odpowiedniej iminy (A), która w drugim etapie, w obecności tlenu, ulega łatwo przekształceniu do pochodnej kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)cyklopentanowego (13-21) poprzez utleniające otwarcie pierścienia (Schemat 4).



Schemat 4. Reakcja kondensacji kamforochinonu z pochodnymi o-aminofenolu prowadząca do pochodnych kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)cyklopentanowego (**13-21**).

Taki typ transformacji, prowadzący do pochodnych kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)cyklopentanowego, poprzez rzadki utleniający mechanizm rozerwania wiązania C-C dwóch grup karbonylowych, **nigdy wcześniej w literaturze nie był opisany**. Stanowi on również przedmiot zgłoszenia patentowego. [H-5]

Dodatkowo, innym interesującym wynikiem przedstawionym w omawianej pracy, jest stwierdzenie, że utleniające otwarcie postępuje w sposób regio- i stereoselektywny. Otrzymanie bowiem czystych optycznie produktów: związku (**20**) (1*R*,3*S*), (**21**) (1*S*, 3*R*) (Schemat 4), przy zastosowaniu dostępnych w handlu optycznie czynnych pochodnych kamforochinonu, może otwierać nowe możliwości w aspekcie projektowania nowych ligandów w syntezie asymetrycznej.

Przykłady nowych związków zsyntezowanych i omówionych w pracach [H-2] i [H-4], w reakcji cykloheksan-1,2-dionu i 2-amino-5-nitrofenolu oraz reakcje z bicyklicznym 1,2-diketonem - D,L-kamforochinonem pokazują, że **sposoby reagowania diketonów z podstawionymi orto-aminofenolami są jednak zróżnicowane i prowadzą do nieznanymi wcześniej w literaturze związków**. Dowodzi to, że badane reakcje, poza aspektem poszukiwań potencjalnych układów o charakterze NLO, są również bardzo ciekawe pod względem syntetycznym.

#### 4. Organiczne kompleksy z przeniesieniem ładunku (ang. charge transfer - CT)

Kompleksowanie z przeniesieniem ładunku (CT) ma istotne znaczenie w wielu typach reakcji chemicznych, tj. addycja, substytucja, kondensacja<sup>18,19</sup>, a także biochemicznych i bioelektrochemicznych procesach przenoszenia energii<sup>20</sup> oraz systemach biologicznych oraz jako mechanizmy wiązania w układzie lek-receptor.<sup>21</sup> Ponadto, tworzenie kompleksów CT ma także ogromne znaczenie w wielu ważnych obszarach o aplikacyjnym charakterze, takich jak: **materiały optycznie nieliniowe (NLO)**<sup>22</sup>, materiały przewodzące elektryczność<sup>23-26</sup> fotokatalizatory<sup>27</sup>, magazynowanie energii słonecznej<sup>28</sup>, półprzewodniki organiczne<sup>29</sup> i wiele innych.

Intensywne badania kompleksów CT związane są przede wszystkim ze szczególną naturą występującego w nich oddziaływania, polegającego na przeniesieniu elektronu od donora do akceptora<sup>30,31</sup>, a także poprzez przeniesienie protonu, tworzenie pary jonowej w addukcie<sup>32-35</sup>. Ciągłe wzrastające zainteresowanie organicznymi kompleksami z przeniesieniem ładunku (Organic Charge Transfer (CT) Complexes), wynika nie tylko, z opisaną powyżej, natury oddziaływania CT, ale może przede wszystkim ze względu na półprzewodnikowe, a nawet nadprzewodnikowe ich własności<sup>36,37</sup>. Należy podkreślić, że zarówno zjawisko przewodnictwa, jak i spontanicznej polaryzacji mogą być wywołane fotowzbudzeniem, a więc zrozumiąły jest szczególnie **wzrost zainteresowania optycznymi własnościami kompleksów CT**. Szeroko zakrojone badania kompleksów CT pozwoliły zidentyfikować je jako układy o potencjalnym zastosowaniu w różnych dziedzinach, wykorzystujących właśnie ich optyczne właściwości, m. in. takie, jak molekularne urządzenia elektroniczne, optyczne przełączniki, elektryczne nośniki i **urządzenia optycznie nieliniowe (NLO)**<sup>38-41</sup>.

Stechiometria utworzonych kompleksów, ich struktura, właściwości spektroskopowe, termiczne, a także elektryczne i optyczne są silnie uzależnione od rodzaju i charakteru zarówno donora, jak i akceptora elektronu.

Opisane w kompilacji kompleksy molekularne były utworzone zarówno poprzez wiązanie wodorowe (HB), jak i przeniesienie ładunku (tzw. kompleksy "charge transfer" (CT)). Synteza oraz szeroko zakrojone badania fizykochemiczne otrzymanych kompleksów, były możliwe dzięki wieloletniej współpracy między kilkoma ośrodkami w Polsce i za granicą. Szereg z nich wykonywanych było w ramach tematyki badawczej zaplanowanej w

grantach i możliwych do zrealizowania dzięki współpracy ze Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych w Dubnej w Rosji, Uniwersytetem Technicznym w Monachium i Ośrodkiem Badań Neutronowych Heinz Maier-Leibniz w Garching, w Monachium oraz Ośrodkiem Badań Neutronowych w Julich (Niemcy), a także Międzynarodowym Laboratorium ILL w Grenoble, stąd publikowane wyniki były rezultatem pracy całego Zespołu międzynarodowego. Poza wyborem obiektu badań i syntezą wszystkich badanych kompleksów, osobiście brałam także udział w badaniach INS w ramach grantów pomiarowych: dwukrotnie w Dubnej, w Rosji i Garching w Monachium (Niemcy).

Celem badań, prowadzonych w ramach tematyki objętej grantami, była synteza i badania dynamiki molekularnej, w zakresie niskich częstości, kompleksów molekularnych, tworzących się za pośrednictwem silnych wiązań wodorowych (HB) lub znacznego przeniesienia ładunku (CT). Dotychczasowe badania dynamiki cząsteczek w tego typu kompleksach wykazały, że posiadają one atrakcyjne charakterystyki optyczne, elektryczne i konformacyjne mogące stanowić podstawę do potencjalnych zastosowań tych materiałów w tzw. "nauce o materiałach" i inżynierii kryształów.<sup>42,43</sup>

Aspekt potencjalnych właściwości optycznie nieliniowych analizowano, na tym etapie badań, na podstawie wyznaczonej w badaniach rentgenostrukturalnych grupy przestrzennej kryształu kompleksu, kwalifikującej dany układ jako strukturę niecentrosymetryczną. Dla struktur wcześniej opisanych w literaturze, ponowne wyznaczenie struktury w niskich temperaturach oraz obserwacja w badaniach DSC pojawiających się przejść fazowych, na podstawie licznych doniesień literaturowych, pozwalała spodziewać się możliwej reorientacji kryształu z jednoczesną zmianą symetrii.<sup>44-46</sup>

W pracach, stanowiących przedstawianą kompilację, obiektem zainteresowania w zsytegowanych kompleksach molekularnych (utworzonych zarówno poprzez wiązanie wodorowe jak i przeniesienie ładunku (CT), jako donory ( $\pi$ ) elektronu użyto: heksametylobenzen (HMB), 2,3,5,6-tetrametylopirazynę (TMP), 2,5-dimetylopirazynę (2,5-DMP), 2,6-dimetylopirazynę (2,6-DMP), 4,4'-,5,5'- i 6,6'-dimetylo- i 4,4'-di-t-butylo-2,2'-bipirydiny, a jako akceptory ładunku występowały: 7,7,8,8-tetracyjanochinodimetan (TCNQ), tetracyjanoetylen (TCNE), 2,5-dichloro-3,6-dihydroksy-p-benzochinon (kwas chloranilowy-CLA), 3,4-dihydroksy-cyklobut-3-ene-1,2-dion (kwas kwadratowy- H<sub>2</sub>SQ).

Badania wymienionych kompleksów, dotyczące dynamiki molekularnej w zakresie niskich częstości kompleksów tworzących się za pośrednictwem silnych wiązań wodorowych (HB) lub znacznego przeniesienia ładunku (CT), obejmowały syntezę modelowych kompleksów, dyfrakcyjne pomiary rentgenowskie, badania neutronograficzne, a także



standardowe pomiary spektroskopowe IR i Ramana oraz pomiary kalorymetryczne DSC. Najbardziej przydatne w zakresie badań dynamiki grup metylowych (ich rotacji) występujących w strukturach donorowych składników badanych kompleksów, okazały się metody wykorzystujące nieelastyczne i quasielastyczne rozpraszanie neutronów termicznych (INS i QENS). Analiza drgań grup metylowych w interpretowanych widmach, opisana w przedstawianych pracach, prowadzona była w obszarze niskich częstości, zwanym "daleką podczerwienią". Częstości drgań torsyjnych tych grup obserwowane są bowiem zazwyczaj w obszarze 100-300  $\text{cm}^{-1}$ . W widmach IR i Ramana, obserwowane piki cechują się słabym natężeniem i nie dostarczają wystarczających informacji do wyczerpującej analizy. Dopiero zastosowanie metody INS, ze względu na właściwości oddziaływania neutronów termicznych z materią, w analizowanym obszarze, dostarcza informacji pozwalających na wyczerpującą analizę i identyfikację wszystkich drgań. Intensywności pików w widmie INS zależą bowiem w istotny sposób od przekroju czynnego jąder atomów uczestniczących w drganiach oraz od amplitudy wychyleń tych atomów. Niskoczęstotliwościowe drgania z udziałem grup metylowych cechują się w związku z tym szczególnie dużymi intensywnościami, bowiem protony odznaczają się przekrojem czynnym o prawie dwa rzędy wielkości większym niż inne jądra, a amplitudy wychyleń są szczególnie duże. Dodatkową zaletą metody INS jest fakt nie występowania w niej optycznych reguł wyboru, które z kolei, w widmach IR i Ramana powodują, wspomnianą wcześniej, wyjątkowo małą intensywność niektórych przejść albo w ogóle ich brak. Obserwacja dynamiki grup metylowych w kryształach syntezowanych i badanych kompleksów molekularnych, dostarcza zasadniczej odpowiedzi na temat oddziaływań z przeniesieniem ładunku (CT). Oddziaływania te, rejestrowane za pomocą energii tunelowania lub drgań torsyjnych, mogą być badane najbardziej skutecznie przy wykorzystaniu metody nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS).

Podsumowując można twierdzić, że metoda INS jest metodą komplementarną do klasycznych technik spektroskopii optycznej: spektroskopii w podczerwieni i spektroskopii Ramana, zastosowanych do badań kompleksów molekularnych opisanych w pracach przedłożonych w omawianej kompilacji.<sup>47-50</sup>

#### **4.1. Kompleksy metylowych pochodnych pirazyny.**

Wykorzystanie do badań, jako składników kompleksów, metylowych pochodnych pirazyny (tetrametylopirazyny-TMP oraz 2,5- i 2,6-dimetylo pochodnej pirazyny,

odpowiednio: 2,5-DMP i 2,6-DMP ) uzasadnione było przede wszystkim z punktu widzenia inżynierii kryształu i inżynierii materiałowej<sup>51a-e</sup>.

Pirazyna i jej pochodne, posiadająca dwa centra, są zdolne do tworzenia mostków wiązania wodorowego (HB) lub układów typu "charge transfer" (CT).

Przedmiotem szczególnego zainteresowania są kompleksy pochodnych metyloowych pirazyny a szczególnie tetrametylopirazyny (TMP) z kwasem chloranilowym (CLA)<sup>52,53</sup> i z kwasem kwadratowym (H<sub>2</sub>SO)<sup>54</sup>, które posiadają dwie równoważne grupy donorów protonów, (Rys.4,5).

Tetrametylopirazyna (TMP) może być zaangażowana w tworzenie różnych układów, przede wszystkim, jako akceptor protonu poprzez dwa wiązania wodorowe. Tworząc kompleks z silnym dawcą protonu, jonizacja może przebiegać z przeniesieniem protonu do obu atomów azotu. Ponadto, kwas chloranilowy (CLA) jest interesujący z biologicznego punktu widzenia, jako pochodna benzochinonu będąca systemem elektronoakceptorowym<sup>55</sup>. Cząsteczka CLA wykazuje z jednej strony właściwości elektronoakceptorowe, z drugiej natomiast jej kwasowe właściwości prowadzą do tworzenia wiązań wodorowych.

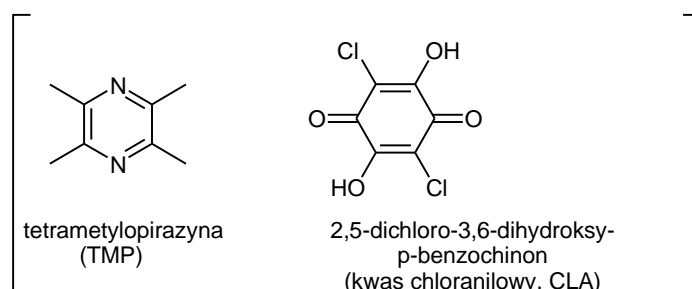
Użycie z kolei, jako składnika kompleksu z TMP, kwasu kwadratowego-H<sub>2</sub>SO, wydawało się szczególnie interesujące z punktu widzenia poszukiwań nowych materiałów molekularnych, w szczególności systemów o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych (NLO). Dla kwasu kwadratowego bowiem, jako składnika kompleksów związanych poprzez wiązanie wodorowe, doniesienia literaturowe potwierdzają takie właściwości.<sup>56-58</sup>

Poza aspektem poszukiwań nowych materiałów molekularnych, głównie o potencjalnych właściwościach nieliniowych, otrzymane kompleksy stanowiły także obiekt szeroko prowadzonych w zespole Prof. Sobczyka badań nad problemem dynamiki grup metyloowych w kompleksach molekularnych (utworzonych zarówno poprzez wiązanie wodorowe jak i przeniesienie ładunku (CT) (Grant 4 T09A 051 25, w którym byłam współwykonawcą).

Uzasadnione więc wydawało się przeprowadzenie badań strukturalnych kompleksu CLA z tetrametylopirazyną (TMP)(**22**), [**H-7**], która ze względu na obecność czterech grup metyloowych była bardzo dobrym obiektem do wyczerpującej analizy drgań torsyjnych w celu przeanalizowania właściwości dynamicznych molekuly i porównania ich z badanymi także kompleksami CLA z 2,5- [**H-12**] i 2,6-dimetylopirazyną, [**H-10**].

Kompleks TMP-CLA (**22**) był obiektem badań w pracy [**H-7**], jako opisany wcześniej w literaturze kompleks wykazujący istotne zmiany w potencjale rotacji grup CH<sub>3</sub> w stanie stałym.<sup>52</sup> Utworzony stabilny kompleks TMP-CLA (**22**), o składzie 1:1 (Rys.4), jego badania

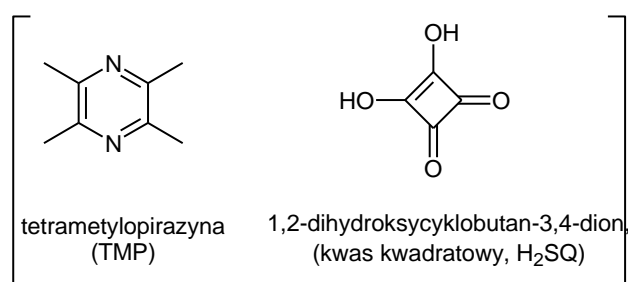
rentgenowskie oraz IR i widma Ramana, stanowiły narzędzie do poznania wpływu kompleksowania na dynamikę grup metylowych [H-7].



Rys. 4. Składniki kompleksu TMP-CLA (22), [H-7]

Kryształy kompleksu 1:1 tetrametylopirazyny (TMP) z kwasem chloranilowym (CLA) (22), w sieci krystalicznej, tworzą nieskończone łańcuchy wodorowo związanych jego komponentów poprzez bardzo silne ( $d_{(O...N)}=2.692(2)\text{\AA}$ ) wiązania wodorowe bez przeniesienia protonu. Składniki kompleksu tworzą równoległe uporządkowane stopy (kominy) z odległością typową dla oddziaływań van der Waalsa. Można stwierdzić, że oddziaływanie za pośrednictwem wiązań wodorowych odgrywa decydującą rolę w upakowaniu w sieci krystalicznej. W widmie IR można zaobserwować szeroką, ciągłą absorpcję z dobrze rozdzielonym tzw. trio Hadżiego, typowym dla silnych wiązań wodorowych z maksimami przy ok.  $1100, 1900$  i  $2750\text{cm}^{-1}$ .<sup>59</sup> Szczegółowa analiza widm IR i Ramana w zakresach niskich częstotliwości, związanymi z drganiami deformacyjnymi grup  $\text{CH}_3$  pokazuje, że silne oddziaływanie za pomocą wiązań wodorowych tylko nieznacznie wpływa na dynamikę tych grup [H-7].

Tetrametylopirazyna była również składnikiem kompleksu z 1,2-dihydroksycyklobut-3,4-dionem (kwasem kwadratowym -  $\text{H}_2\text{SQ}$ ), (23), Rys.5, [H-9].



Rys.5. Składniki kompleksu TMP-  $\text{H}_2\text{SQ}$ , (23), [H-9]

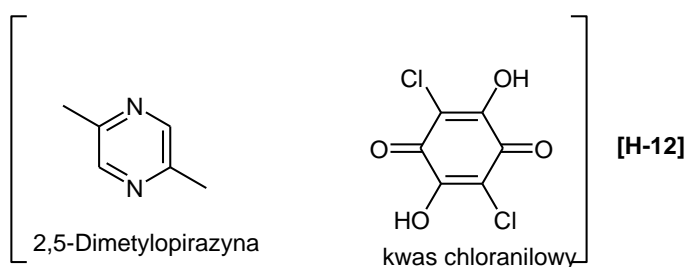
W ramach realizacji badań w zakresie tematyki związanej z określeniem wpływu kompleksowania na dynamikę grup metylowych, konieczne było wykonanie badań strukturalnych w niskiej temperaturze. Ponieważ grupy metylowe w temperaturze pokojowej wykazują silną rotację, na jednoznaczne określenie geometrii tych grup w TMP pozwoliły więc dopiero badania przeprowadzone w niskiej temperaturze. Strukturę rentgenowską krystalicznego kompleksu (23) wyznaczono przy 100 K. Pokazuje ona, że badany kompleks składa się z podwójnie zjonizowanych fragmentów dimerycznego anionu  $(\text{HSQ})_2^{2-}$  i sprotonowanych kationów  $\text{TMP H}^+$ . Aniony  $\text{HSQ}^-$  tworzą dimery poprzez podwójne wiązania wodorowe  $(\text{O-H}\cdots\text{O})^-$ , natomiast kationy  $\text{TMP.H}^+$  są dołączone do wolnych grup karbonylowych anionów  $\text{HSQ}^-$  poprzez wiązanie wodorowe  $^+\text{N-H}\cdots\text{O}$ . Głównym czynnikiem determinującym upakowanie kryształu w sieci są silne wiązania wodorowe  $(\text{OHO})^-$  i  $(\text{NHO})^+$ . Należy także podkreślić występowanie niekonwencjonalnych, stosunkowo krótkich mostków wodorowych  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{N}$ .

Badania adduktu (1:1) kwasu kwadratowego ( $\text{H}_2\text{SQ}$ ) z tetrametylopirazyną (23), [H-9], to poza kontynuacją poszukiwań nowych materiałów molekularnych, głównie o właściwościach NLO, także kolejna próba określenia zależności pomiędzy dynamiką grup metylowych, widoczną w obszarze niskich częstości drgań skręcających (poniżej  $600\text{cm}^{-1}$ ) i rozszczepieniem tunelowym, przeniesieniem ładunku lub oddziaływaniem poprzez wiązanie wodorowe. Zależności te, obserwowano w widmach IR oraz Ramana, porównując widmo kompleksu  $\text{TMP-H}_2\text{SQ}$  (23) z jego składnikami, szczególnie w obszarze częstości  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{NH})$  i  $\nu(\text{C=O})$ . W widmie kompleksu  $\text{TMP-H}_2\text{SQ}$  (23) pojawiają się dwa intensywne pasma przy częstotliwościach  $102$  i  $529\text{ cm}^{-1}$ , niewystępujące ani w widmie TMP, ani  $\text{H}_2\text{SQ}$ , a które można przypisać drganiom deformacyjnym i rozciągającym mostka OHN. Bardzo niska intensywność pasm odpowiadających drganiom grup metylowych  $\nu(\text{CH}_3)$ , rejestrowanych w widmie w obszarze wysokich częstotliwości, okazała się praktycznie niemierzalna, w przeciwieństwie do wysokiej intensywności pasm  $\nu_s(\text{CH}_3)$  przy  $2923\text{ cm}^{-1}$  w widmie Ramana. W widmie IR, w przypadku tradycyjnych wiązań wodorowych, intensywność pasm dla drgań rozciągających grup protonodonorowych rośnie, a maleje w widmie Ramana. W przypadku omawianego kompleksu (23), spadek intensywności pasm, odpowiadających grupom metylowym ( $\nu_s(\text{CH}_3)$ ), uznano za dodatkowy wskaźnik obecności niekonwencjonalnych wiązań wodorowych.

Badania DSC, prowadzone w niskich temperaturach, ujawniają anomalie przy  $175/188\text{ K}$  (chłodzenie/grzanie), które mogą być przypisane zahamowanej rotacji grup metylowych.

Nie zaobserwowano natomiast w tej temperaturze zmiany symetrii kryształu, której spodziewano się w aspekcie oczekiwanych potencjalnych właściwości NLO.

Obiektem badań, opisanych już wstępnie w literaturze, jest również kompleks 2,5-dimetylopirazyny (2,5-DMP) i 2,6-dimetylopirazyny (2,6-DMP) z kwasem chloranilowym (CLA)<sup>60</sup>, w których głównie porównywano częstotliwości drgań skręcających grup metylowych, wyznaczonych eksperymentalnie i obliczonych dla stanu krystalicznego. W szerokim zakresie częstotliwości obserwowano dobrą zgodność pomiędzy obliczonymi i eksperymentalnymi częstotliwościami, z wyjątkiem częstotliwości dla drgań torsyjnych grup metylowych. Obliczone częstotliwości okazały się znacznie wyższe niż wyznaczone eksperymentalnie. Dla udowodnienia i wyjaśnienia tej obserwacji wydawało się uzasadnione ponowne zbadanie adduktu 2,5-dimetylopirazyny (2,5-DMP) z kwasem chloranilowym (CLA), (**24**), (Rys. 6).



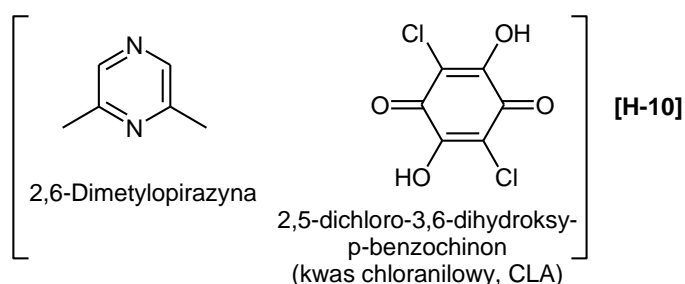
Rys. 6. Składniki kompleksu (**24**) opisanego w pracy [H-12].

W pracy [H-12] zsyntezowano krystaliczny addukt 2,5-DMP z CLA (**24**), (Rys.6) w celu zbadania struktury rentgenowskiej, która do tej pory nie była znana w takim stopniu, aby możliwa była analiza widm oscylacyjnych, otrzymanych komplementarnymi technikami INS, IR i Ramana, jakie wykorzystano w omawianej publikacji.

Strukturę adduktu 2,5-DMP z CLA (**24**) i istotne dane krystalograficzne przedstawiono w pracy [H-12]. Po skompleksowaniu, cząsteczki CLA i 2,5-DMP połączone są nieskończonymi łańcuchami międzycząsteczkowych wiązań wodorowych O-H...N o długości równej 2.694(2)Å bez przeniesienia protonu. Występowanie tych silnych mostków znajduje swoje odbicie w podczerwieni, pokazującej kontinua, które sugerują podwójne minimum potencjału w stanie wzbudzonym. Analizowane w pracy widmo w podczerwieni, przedstawia kontinuum absorpcji rozprzestrzeniające się od ok. 3000 cm<sup>-1</sup> do ok 500 cm<sup>-1</sup>, z wyraźnie zaznaczonymi submaksimami, pierwsze, między ok. 3000cm<sup>-1</sup> i 2100cm<sup>-1</sup>, z maksimami przy 2400cm<sup>-1</sup> i drugim, słabym w 1825cm<sup>-1</sup> oraz trzecim, przy ok. 1150cm<sup>-1</sup>. Można je porównać,

z analizowanym w wielu pracach, wspomnianym wcześniej, tzw. triem Hadziego.<sup>59</sup> Wskazuje to na obecność silnego wiązania wodorowego O-H...N w przypadku analizowanym w omawianej pracy i może sugerować obecność podwójnego minimum potencjału dla ruchu protonu. Zestawienie widm w podczerwieni i Ramana, w zakresie średnich częstotliwości, pozwoliło na ilościowe porównania obserwowanych pików. Widmo INS, w zakresie częstotliwości do 1200 cm<sup>-1</sup>, porównano z widmami symulacyjnymi, przy użyciu różnych modeli (Rys. 4 w [H-12]). Widma eksperymentalne pokazują szczególnie silne pasmo przy 51 cm<sup>-1</sup>, które powinny być przypisane torsyjnym / libracyjnym drganiom grup metylowych.

Analogiczne właściwości grup C-H, zaangażowanych w wiązanie wodorowe C-H...Y, były analizowane w kompleksie 2,6-dimetylopirazyny (2,6-DMP) z kwasem chloranilowym (CLA), (Rys.7), (25), [H-10].



Rys. 7. Składniki kompleksu (25) opisanego w pracy [H-10].

Krystaliczną 2,6-dimetylopirazynę (2,6-DMP) i jej kompleks z kwasem chloranilowym (2,6-DMP-CLA),(25), zmierzono metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS), w podczerwieni i przy pomocy widm Ramana. Wyniki pokazują, że aromatyczne grupy C-H tworzą połączenia ze słabym efektem przesunięcia widma w kierunku fal dłuższych (ang. red-shifting), natomiast w przypadku grup metylowych obserwujemy dość dobrze "niebieskie" przesunięcie, przypisane drganiom grup OH poza płaszczyznę wiązania wodorowego. Dla pełnej analizy drgań wykonano także obliczenia DFT struktur molekularnych i częstotliwości metodą funkcjonałów gęstości, przy założonym modelu izolowanej molekuly. Potwierdzono, że w obszarze niskich częstości metoda INS dostarcza bardziej kompletnych informacji związanych z dynamiką molekuł w porównaniu z metodami spektroskopii optycznej. Bardzo dobrą zgodność uzyskano pomiędzy danymi doświadczalnymi i obliczonymi, w odniesieniu do struktury, jak również częstotliwości, z wyjątkiem drgań torsyjnych grup metylowych (Rys. 4 i 5 w pracy [H-10]). Analiza

strukturalna, w oparciu o odchylenie od sumy promieni van der Waalsa, pokazała, że upakowanie grup metylowych w kompleksie 2,6-DMP-CLA (**25**) było znacznie silniejsze niż w 2,6-DMP.

## **4.2. Kompleksy heksametylobenzenu (HMB) z tetracyjanochinodimetanem (TCNQ) i tetracyjanoetylenem (TCNE).**

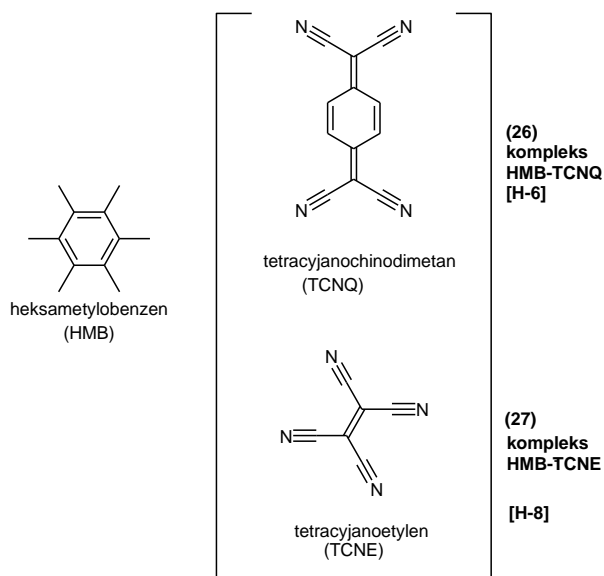
Heksametylobenzen (HMB), w opisywanych poniżej kompleksach, pełnił rolę składnika o charakterze donora  $\pi$  elektronu. W literaturze molekula HMB jest znana jako dobry składnik elektronodonorowy kompleksów z oddziaływaniem CT.<sup>61a-f</sup>

Wybór ten był podyktowany jego interesującymi właściwościami, wynikającymi przede wszystkim z obecności 6-ciu grup metylowych (Rys.8): wzmocnienie właściwości donorowych pierścienia benzenowego, występowanie wysokiej symetrii, mającej istotne znaczenie w rozważaniach nad dynamiką i upakowaniem w sieci krystalicznej oraz możliwość traktowania grup metylowych jako czułych wskaźników oddziaływań CT. Według doniesień literaturowych<sup>47</sup> (review z 526 odnośnikami literaturowymi), oddziaływania mogą być rejestrowane za pomocą częstości tunelowania lub drgań libracyjnych, badanych metodą nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS). W literaturze nie znaleziono natomiast doniesień o wpływie oddziaływania CT na tunelowanie grupy  $\text{CH}_3$ .

Kompleksy HMB znane są w literaturze w postaci wielu krystalicznych adduktów, dla których także określono już rentgenograficznie strukturę krystaliczną i molekularną.<sup>61a,b,e, 62</sup>

Najwięcej informacji zgromadzono właśnie dla silnych kompleksów z popularnymi akceptorami elektronu tj. z TCNQ i TCNE. **Według przeglądu literatury nie badano dotychczas kompleksów HMB w niskich temperaturach i nie znaleziono żadnych informacji, np. o strukturze kompleksów w niskich temperaturach.**

Zasadnicze znaczenie wyboru, jako partnerów dla HMB, silnych elektronoakceptorowych składników w postaci TCNQ i TCNE, związane było także z ich, dobrze znaną w literaturze, **rolą w kompleksach CT o właściwościach NLO**, np. kompleksy 1:1, tetrametylo-p-fenylenodiamina - TCNQ, czy 1,2,4,5-tetraaminobenzen- TCNE.<sup>10</sup>



Rys. 8. Skład kompleksów (26, 27) otrzymanych w pracach: [H-6] i [H-8].

Zsyntezowano kompleks HMB-TCNQ (26) (Rys.8), dla którego wyznaczono strukturę krystalograficzną przy użyciu dyfrakcji neutronów termicznych i promieni X, zarówno w pokojowej, jak i w niskiej (100K) temperaturze oraz poszukiwano możliwych przejść fazowych związanych z zahamowaną rotacją grup metylowych w HMB, [H-6]. Do badania kompleksu zastosowano, zarówno z punktu widzenia metodycznego, jak i materiałowego, nieelastyczne (INS) i quasielastyczne (QENS) rozpraszanie neutronów. Ważnym aspektem badań, podobnie jak we wcześniej opisanych kompleksach, było określenie wpływu oddziaływania z przeniesieniem ładunku elektrycznego na dynamikę grup metylowych. Jak podkreślano wielokrotnie przy opisie wcześniejszych kompleksów, grupy metylowe są bardzo czułym wskaźnikiem oddziaływań, zauważalnym zwłaszcza w tunelowym rozszczepieniu rotacji i nisko-częstościowych drganiach torsyjnych, szczególnie dobrze widocznych w widmie INS<sup>47</sup>, które jest bardzo ważnym uzupełnieniem do widm Ramana i widm w podczerwieni (IR). Wiadomo również, że dynamikę grup metylowych można z powodzeniem śledzić w quasielastycznym rozpraszaniu neutronów (QENS).<sup>41</sup>

Kompleks HMB-TCNQ (26) krystalizuje w grupie przestrzennej  $12/m$  z  $Z=2$  cząsteczkami kompleksu w komórce elementarnej. Płaszczyzny molekuł HMB i TCNQ tworzą ze sobą kąt  $6^\circ$ , a odległość grup dicyjanometylowych w TCNQ od molekuly HMB wynosi  $3.34 \text{ \AA}$ . **Jest to odległość charakterystyczna dla silnych kompleksów CT.**

W temperaturze pokojowej, w kryształach HMB-TCNQ (26) występuje nieuporządkowanie grup metylowych spowodowane silną rotacją tych grup. Nieuporządkowanie to zanika przy temperaturze 100K i jest spowodowane spadkiem bariery rotacji grup  $\text{CH}_3$ . Znajduje to



odzwierciedlenie w badaniach QENS, przy porównaniu zależności temperaturowych w funkcji QENS, dla molekuly HMB i kompleksu HMB-TCNQ (26). Jednocześnie, z porównania widm INS w obszarze niskich częstości, zarówno eksperymentalnych, jak i obliczonych, a później dopasowanych do nich widm INS izolowanej molekuly HMB wynika, że eksperymentalne częstości drgań torsyjnych grup metylowych, dla kompleksu HMB-TCNQ są niższe, niż dla molekuly HMB. Obliczone częstości dla izolowanej molekuly HMB natomiast, są znacznie niższe od częstości obserwowanych z danych eksperymentalnych. Efekt taki można wytłumaczyć rolą niekonwencjonalnych oddziaływań wiązań wodorowych typu C-H $\cdots$  $\pi$ , w które są zaangażowane grupy CH<sub>3</sub> molekuly HMB. W kompleksie natomiast, oddziaływania te są osłabione oddziaływaniami typu  $\pi$ - $\pi$ , pomiędzy równolegle uporządkowanymi składnikami kompleksu.

Należy tu jeszcze raz podkreślić szczególną użyteczność, zastosowanej w pracy, techniki INS, jako skutecznej metody do badań niekonwencjonalnych wiązań wodorowych w stanie stałym. Jak wcześniej już wspomniano, drgania torsyjne grup metylowych charakteryzują się w niej szczególną intensywnością, podczas gdy w konwencjonalnych technikach spektroskopowych tj. w IR, czy w widmach Ramana, albo są w ogóle niewidoczne, albo charakteryzuje je niska intensywność.

Drugim partnerem heksametylobenzenu (HMB) był tetracyjanoetylen (TCNE) w kompleksie 2:1 (27), (Rys.8), którego badania rentgenostrukturalne, IR i INS, opisano w pracy [H-8] i porównano z wcześniej opisanym kompleksem HMB-TCNQ (26). Strukturę kompleksu HMB-TCNE (27), o stechiometrii 1:1 opisano w literaturze<sup>61a</sup>, **natomiast badany, w omawianej pracy, kompleks 2:1 otrzymano i zbadano po raz pierwszy.**

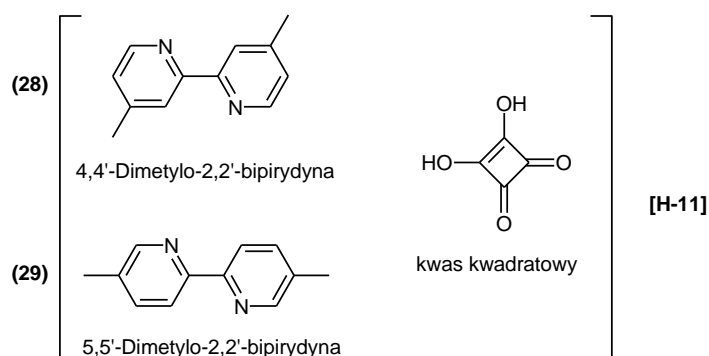
Strukturę kompleksu HMB-TCNE (27) wyznaczono za pomocą dyfrakcji promieni X w temperaturze 100K. Krystalizuje on w trójskośnej grupie przestrzennej o symetrii P 1<sup>-</sup> z dwoma krystalograficznie niezależnymi, oznaczonymi A i B, cząsteczkami kompleksu (Rys.1w [H-8]). W sieci krystalicznej molekuly HMB (D-donor) i TCNE (A-akceptor) są uporządkowane w formie stosów wzdłuż osi b, tworząc schemat DDADDADD (Rys.2 i 3, [H-8]). Odległość pomiędzy molekułami w kompleksie A wynosi 3.17 Å, a w kompleksie B - 3.19Å, natomiast odległość pomiędzy płaszczyznami najbliższych molekuł HMB jest równa 4.08Å. Porównanie odległości pomiędzy molekułami donora i akceptora w obu kompleksach HMB pokazuje, że w kompleksie HMB-TCNE (2:1),(27), są one mniejsze niż w kompleksie HMB-TCNQ, (26), co pozwala wnioskować, że kompleks HMB-TCNE (2:1) jest silniejszy. Potwierdza to, wyznaczony na podstawie zmiany częstości drgań rozciągających grupy cyjanowej ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), stopień przeniesienia ładunku. W celu oszacowania stopnia

przeniesienia ładunku porównano widma IR dla TNCQ i TCNE oraz ich kompleksów, w obszarze częstości ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ). Wg danych literaturowych<sup>63a-c</sup> przesunięcie tych częstości jest wystarczające dla szacowania stopnia przeniesienia ładunku. Dla kompleksu HMB-TCNQ (26) przesunięcie częstości  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  osiąga  $2.6 \text{ cm}^{-1}$ . Używając liniowej korelacji Chappella<sup>63a</sup> pomiędzy spadkiem częstości i stopniem przeniesienia ładunku oznacza to, że stopień przeniesienia ładunku wynosi tylko 6%, natomiast dla kompleksu 2:1 HMB-TCNE (27) 14%. Porównania obu kompleksów i izolowanej molekuly HMB dokonano również przy pomocy analizy widm INS. Z porównania eksperymentalnych częstości dla HMB i jego kompleksów z TCNQ (26) i TCNE (27) wynika, że częstości drgań torsyjnych grup metylowych w HMB maleją wraz ze wzrostem stopnia przeniesienia ładunku elektrycznego w kompleksie. Z przedstawionej również w pracy zależności eksperymentalnych częstości drgań obu kompleksów od częstości drgań obliczonych dla izolowanej molekuly HMB wynika, że oddziaływanie CT w sposób zasadniczy wpływa na dynamikę grup metylowych. Im silniejsze oddziaływanie CT, tym niższa bariera potencjału rotacji grup metylowych w kompleksach z przeniesieniem ładunku. Podobny efekt zaobserwowano i opisano wcześniej, dla kompleksu TMP-CLA (22), [H-7] i TMP-TCNB.<sup>64</sup>

Podsumowując, można wnioskować, że stopień przeniesienia ładunku można traktować jako dodatkowy czynnik wpływający na barierę rotacji grup metylowych. Szczegółowa analiza upakowania w sieci krystalicznej obu badanych kompleksów heksametylobenzenu pokazuje, że kontakty grup metylowych z grupami  $\text{C}\equiv\text{N}$  mogą być zdefiniowane jako niekonwencjonalne wiązania wodorowe.

### **4.3. Kompleksy pochodnych 2,2'-bipirydyny z kwasami: kwadratowym ( $\text{H}_2\text{SQ}$ ) i chloranilowym (CLA).**

Oddzielną grupę syntezowanych i badanych układów stanowiły kompleksy pochodnych 2,2'-bipirydyny : 4,4'-, 5,5'-, 6,6'-dimetylo i 4,4'-di-t-butylo- [H-14] z kwasami: kwadratowym ( $\text{H}_2\text{SQ}$ ) ( Rys.9) [H-11] i chloranilowym (CLA) [H-13] (Rys.10).



Rys. 9. Skład kompleksów pochodnych 2,2'-bipirydyny z kwasem kwadratowym [H-11].

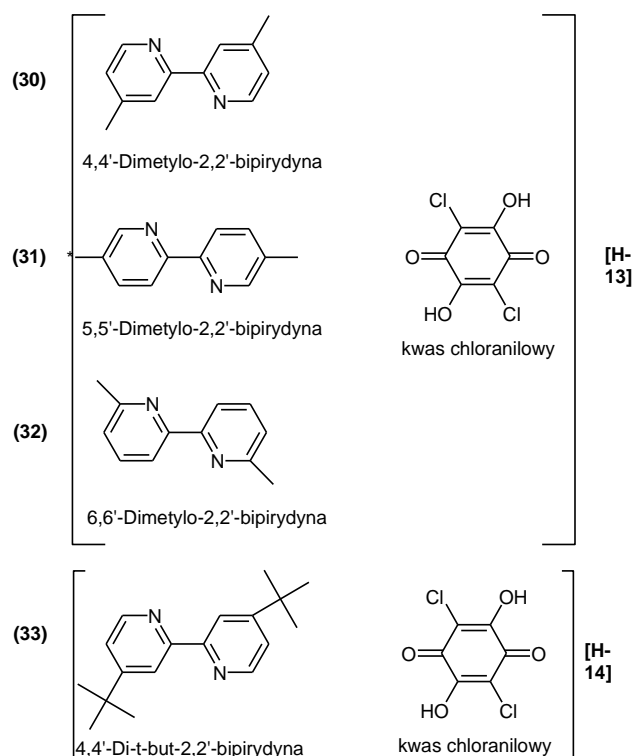
Kompleksy te szczególnie budziły zainteresowanie, z punktu widzenia poszukiwań potencjalnych zastosowań, jako organiczne materiały o właściwościach optycznie nieliniowych.<sup>56,65</sup> Badania literaturowe dotyczące kwasu kwadratowego jako donora protonu, tworzącego różne układy, zarówno pod względem stereochemicznym<sup>66,67</sup>, jak i fizykochemicznym<sup>68a,b</sup>, przekonywały o celowości podjęcia badań omawianych w pracy [H-11]. Nie bez znaczenia był również fakt doniesień literaturowych na temat tworzenia wydłużonych łańcuchów wodorowych w soli kwasu kwadratowego z 4,4'-bipirydyną, gdzie obserwowano przeniesienie protonu, któremu towarzyszy przejście fazowe poniżej 200K.<sup>69</sup> Z kolei, dla kompleksu 4,4'-bipirydyny z kwasem kwadratowym pokazano przejście fazowe w 450°C związane z przeniesieniem protonu.<sup>70</sup>

Przytoczone badania literaturowe były inspiracją zsytezwania i zbadania kompleksów 4,4'- i 5,5'-dimetylo-2,2'-bipirydyny (DMBP) z kwasem kwadratowym (H<sub>2</sub>SQ). Otrzymano dwa kompleksy: 4-DMBPH<sup>+</sup> HSQ<sup>-</sup> (**28**) i 5-DMBPH<sup>+</sup> HSQ<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O (**29**), dla których wyznaczono strukturę rentgenograficzną, przeanalizowano widma IR oraz Ramana [H-11]. W obu przypadkach jonizacja kwasu kwadratowego prowadzi do utworzenia dimerycznego, podwójnie zjonizowanego fragmentu (HSQ)<sub>2</sub><sup>-2</sup> i monosprotonizowanego jonu bipirydyny, odpowiednio 4-DMBPH<sup>+</sup> i 5-DMBPH<sup>+</sup>. Struktury obu kompleksów (**28,29**) i ich upakowanie w sieci krystalicznej pokazano w pracy [H-11]. Długość wiązania C=O w obu kompleksach wskazuje na ekstremalnie krótką odległość C-O w anionie kwasu kwadratowego, odpowiednio dla 4-DMBPH<sup>+</sup> HSQ<sup>-</sup> (**28**) i 5-DMBPH<sup>+</sup> HSQ<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O (**29**): 1.227 i 1.221 Å. Grupy N<sup>+</sup>-H tworzą rozwidłone wiązania wodorowe z grupą C=O anionu kwasu kwadratowego i z drugim, niesprotonizowanym atomem azotu (Rys. 1 i 2, [H-11]). Kompleks 5-DMBPH<sup>+</sup>HSQ<sup>-</sup> (**29**) krystalizuje z jedną cząsteczką wody (5-DMBPH<sup>+</sup>HSQ<sup>-</sup> H<sub>2</sub>O), dołączoną do grupy N<sup>+</sup>-H, tworząc dodatkowe wiązanie wodorowe pomiędzy

grupami OH i C=O kwasu kwadratowego, budując w sieci krystalicznej, związany poprzez wiązania wodorowe, 4-członowy pierścień (Rys.4 w [H-11]). Struktura i utworzone, przez anionowy fragment kompleksów  $(HSQ)_2^{-2}$ , wiązania wodorowe są analogiczne do tych, jakie powstają w kompleksie kwasu kwadratowego z tetrametylopirazyną (23), opisanym w pracy [H-9].

Wyznaczona i opisana w pracy struktura obu kompleksów (28, 29) znajduje zadawalające odbicie w analizie widm IR i Ramana. Szczególnie interesujące jest występowanie szerokiej, ciągłej absorpcji z minimum ok.  $1700-1800\text{cm}^{-1}$ , którą przypisano fragmentowi  $(HSQ)_2^{-2}$  z dwoma bardzo krótkimi wiązaniami wodorowymi  $O-H\cdots O$  (odpowiednio  $2.46$  i  $2.52\text{Å}$  dla  $4\text{-DMBPH}^+\text{HSQ}^-$  (28) i  $5\text{-DMBPH}^+\text{HSQ}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  (29)). Najbardziej charakterystyczne wydawało się być pasmo, przypisane drganiom rozciągającym  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , przy  $1803$  i  $1670\text{cm}^{-1}$ , z których pierwsze jest także dobrze widoczne w widmie Ramana. Zasugerowano również, że pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym  $\nu(\text{NH})^+$  zlokalizowane jest przy ok.  $3060\text{cm}^{-1}$ . Widma IR kompleksu  $4\text{-DMBPH}^+\text{HSQ}^-$  (28) dodatkowo zanalizowano przez porównanie danych eksperymentalnych i częstotliwości obliczonych dla wydzielonych jonów i stanu krystalicznego kompleksu.

Kolejnym składnikiem kompleksów pochodnych 2,2'-bipirydyny : 4,4'-, 5,5'-, 6,6'-dimetylo- [H-13] i 4,4'-di-t-butylo- [H-14] był kwas chloranilowy (CLA), Rys.10.



Rys. 10. Skład kompleksów pochodnych 2,2'-bipirydyny z CLA [H-13], [H-14].

Celem prac było porównanie molekularnej i krystalicznej struktury otrzymanych kompleksów, badania właściwości termicznych (TGA, DTA, DSC, pomiary dylatometryczne) oraz dielektrycznych, a także analiza widm IR i Ramana. Wiele miejsca poświęcono również analizie wpływu grup metylowych w pochodnych bipyridyli na upakowanie w sieci krystalicznej kompleksów. W wcześniej omawianych w kompilacji pracach, m.in. [H-7, H-9] sugerowano, że kompleksowanie, związane z przeniesieniem ładunku lub utworzeniem silnego wiązania wodorowego, istotnie zmniejszające gęstość elektronową w obrębie pierścienia aromatycznego, prowadzi do obniżenia bariery rotacji dla grup metylowych. W celu kontynuacji tych rozważań, sensowne wydawało się więc użycie do kompleksowania metylowych pochodnych bipyridyli. Ponadto oba składniki kompleksów, ciekawe z punktu widzenia inżynierii kryształu, posiadające zarówno centrum protonodonorowe, jak protonoakceptorowe, mogą budować supramolekularne systemy powiązane ze sobą nieskończonymi łańcuchami wodorowymi.

Zsyntezowano kompleksy i wyhodowano kryształy, które pozwoliły na wyznaczenie struktury kompleksów 4,4'- i 6,6'-dimetylo-2,2'-bipyridyli z kwasem chloranilowym (CLA) (**30,32**). Porównano je z odpowiednim kompleksem CLA z 5,5'-pochodną (**31**), która według danych literaturowych, posiada interesujące właściwości antyferroelektryczne.<sup>71,72</sup>

W stanie krystalicznym, wszystkie omawiane w pracy [H-13] kompleksy: 4,4'-DMBP·CLA (**30**), 5,5'-DMBP·CLA (**31**) i 6,6'-DMBP·CLA (**32**), tworzą wiązania wodorowe z mostkami  $N^+ \cdots H \cdots O^-$  i  $O-H \cdots N$  po obu stronach składnika bipyridyloвого (Rys.1 w [H-13]). Porównanie powstałych mostków wodorowych wskazuje, że wiązanie wodorowe  $N^+ \cdots H \cdots O^-$  dla kompleksu pochodnej 5,5'-dimetylowej (**31**) jest najkrótsze, najdłuższe natomiast dla kompleksu 6,6'-DMBP·CLA (**32**). We wszystkich badanych kompleksach dimetylowych pochodnych bipyridyli z kwasem chloranilowym (CLA), jeden atom wodoru z grupy hydroksylowej CLA jest przeniesiony do cząsteczki dimetylobipyridyny (DMBP) tworząc anion  $CLA^-$  i kation  $DMBPH^+$ . Uporządkowanie w sieci krystalicznej, tworzącej system supramolekularny, dla wszystkich badanych kompleksów metylowych pochodnych bipyridyli, jest podobne.

Kompleks pochodnej 4,4'-DMBP z CLA (**30**), w 100K, krystalizuje w centrosymetrycznej, jednoskośnej grupie przestrzennej  $P2_1/c$ , natomiast **kompleks 6,6'-DMBP-CLA (**32**) krystalizuje w niecentrosymetrycznej grupie  $P2_1$** . Można przypuszczać, że jest to spowodowane występowaniem w tym kompleksie najdłuższego wiązania wodorowego  $N^+ \cdots H \cdots O^-$ , w porównaniu do pochodnych 4,4'- i 5,5'-kompleksów DMBP·CLA. **Niecentrosymetryczność kryształu 6,6'-DMBP·CLA prognozuje dla tego układu poszukiwane, potencjalne właściwości optycznie nieliniowe (NLO).**

Także badania DSC (ang. differential scanning calorimetry), TG (ang. thermogravimetric) oraz pomiary dylatometryczne i dielektryczne, ujawniły ciągłe przejście fazowe dla kompleksu 6,6'-DMBP-CLA (**32**), co jest kolejnym wskaźnikiem spodziewanych, przy dalszych specjalistycznych pod kątem NLO badaniach, własności optycznie nieliniowych.

Rozszczepienie tunelowe (ang. tunneling splitting), zmierzone metodą neutronowego rozpraszania wstecznego (ang. neutron backscattering), wskazuje różnice w rozszczepieniu czystych dimetylowych pochodnych bipirydyli i ich kompleksów z kwasem chloranilowym. Sugeruje się, że jest ono spowodowane głównie efektem upakowania w kryształach, natomiast minimalną rolę odgrywa przeniesienie ładunku pomiędzy oddziaływującymi składnikami kompleksów, (Rys.3, Tab. 4 w [H-13]).

Analizując widma IR trzech kompleksów dimetylowych pochodnych bipirydyli z kwasem chloranilowym (30,31,32), najbardziej charakterystyczne wydaje się być pojawienie charakterystycznego kontinuum absorpcji w zakresie  $500-3000\text{cm}^{-1}$ , ale o mniejszej intensywności niż dla innych układów z silnym wiązaniem wodorowym  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ .

Poszukując, z jednej strony kolejnej struktury niecentrosymetrycznej, z drugiej zaś, kontynuując badania wpływu efektu przeniesienia ładunku w kompleksach molekularnych na dynamikę protonu w wiązaniu wodorowym, utworzonym pomiędzy składnikami kompleksu, interesujące wydawało się porównanie w kompleksach kwasu chloranilowego, dimetylowych pochodnych bipirydyli z pochodną di-t-butyłową.

Otrzymano i zbadano kompleks 4,4'-di-t-butyłowej pochodnej 2,2'-bipirydyli z kwasem chloranilowym (dtBBP-CLA) (**33**), dla którego wyznaczono strukturę krystaliczną, przeanalizowano widma IR, przeprowadzono pomiary kalorymetryczne DSC i przenikalności elektrycznej kompleksu w zakresie temperaturowym od 100 do 440K, [H-14].

W kompleksie dtBBP-CLA (**33**), krystalizującym w centrosymetrycznej grupie przestrzennej P1, jeden atom wodoru grupy hydroksylowej CLA jest przeniesiony do cząsteczki dtBBP, tworząc anion  $\text{CLA}^-$  i kation  $\text{dtBBPH}^+$ . Potwierdzeniem tego jest skrócenie odpowiednich wiązań C-O w cząsteczce CLA (z 1.329 do 1.265Å), jak również, w wyniku protonizacji atomu azotu w cząsteczce bipirydyli, poszerzenie kątów C=N-C (z 116.7° do 121.5°, Tab.2, [H-14]). Podobne zależności stwierdzono, we wcześniej omawianej pracy, dla kompleksów dimetylowych pochodnych bipirydyli z kwasem chloranilowym [H-13].

W stanie krystalicznym 4,4'-di-t-butylo-2,2'-bipirydyli tworzy z kwasem chloranilowym nieskończone łańcuchy bardzo krótkich (2.615Å) wiązań wodorowych typu  $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ , ale nieco dłuższych niż te, które występują w kompleksie CLA z 5,5'-dimetyłową pochodną 2,2'-

bipirydyłu (2.569Å). Upakowanie w sieci krystalicznej kompleksu dtBBP·CLA (33) jest stabilizowane zarówno poprzez oddziaływania C-H··O, jak również typu  $\pi$ - $\pi$ , [H-14].

Występowanie silnego wiązania wodorowego N<sup>+</sup>-H··O<sup>-</sup> w badanym kompleksie (33), potwierdzono również na podstawie widm IR, gdzie zaobserwowano kontinuum absorpcji w zakresie 3100-800cm<sup>-1</sup> z charakterystycznym, opisywanym wielokrotnie w analizowanym cyklu publikacyjnym, trio Hadziego.

W pomiarach DSC, zaobserwowano słabe przejście fazowe przy 414K, które jest o ok. 100K wyższe od wartości dla kompleksu 5,5'-DMBP·CLA (31), który posiada właściwości antyferroelektryczne, [H-13].<sup>71</sup> Właściwości antyferroelektryczne dtBBP·CLA (33) potwierdzają charakterystyki dielektryczne przedstawione na podstawie pomiarów przenikalności dielektrycznej badanego kompleksu [H-14]. Wyniki pomiarów mogą być efektem połączenia właściwości półprzewodnikowych i procesów relaksacji związanych prawdopodobnie z dynamiką protonów wiązań wodorowych badanego kryształu kompleksu dtBBP·CLA (33).

## Podsumowanie i wnioski.

Celem badań przedstawionych w kompilacji było poszukiwanie nowych związków organicznych o niecentrosymetrycznej strukturze molekularnej, które w dalszych badaniach mogą być potencjalnymi materiałami wykazującymi nieliniowość optyczną (NLO) oraz inne efekty elektro-optyczne. Obejmowały one głównie syntezę i badania spektroskopowe nowych związków (tzw. propellanów) opartych na szkielecie benzoksazyno-benzoksazyny, a także syntezę kompleksów molekularnych (utworzonych zarówno poprzez wiązanie wodorowe jak i przeniesienie ładunku, tzw. kompleksów "charge transfer" (CT)), które niezależnie od upatrywanej niecentrosymetryczności struktury, wymaganej dla związków o potencjalnych właściwościach NLO, były obiektem szeroko zakrojonych badań fizykochemicznych, prowadzonych we współpracy z kilkoma ośrodkami w kraju i zagranicą.

Według doniesień literaturowych, układ benzoksazyno-benzoksazyny otrzymano w wyniku kondensacji o-aminofenolu z glioksałem, związkiem 1,2-dikarbonylowym.<sup>13</sup>

W badaniach opisanych w/w kompilacji stwierdzono, że:

- w reakcji kondensacji różnie podstawionych o-aminofenoli z 1,2-cykloheksanodionem powstają także pochodne tricykliczne tzw. propellany (**1-4**, Schemat 1), [H-1] które według literatury są molekułami posiadającymi tricykliczny układ o budowie śmigła, związany przez pojedyncze wiązanie C-C;

- synteza i badania strukturalne metylowej i nitrowych pochodnych (3,4,8,9)-dibenzo-2,7-dioxa-5,10-diaza[4.4.4]propellanów (DDDP) pokazały, że szczególnie interesująca, z punktu widzenia poszukiwań nowych związków organicznych o potencjalnych właściwościach NLO, jest 17,21-dinitropochodna DDDP (3), krystalizująca w **niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej *Pcn2***, co kwalifikuje ją jako **związek o potencjalnych właściwościach nieliniowych**;

- przeprowadzono reakcje różnie podstawionych o-aminofenoli z 4-metylo- i 4-*t*-butylo-1,2-cykloheksanodionem ([H-3], Tab.1). W badanych reakcjach stwierdzono:

- istotny wpływ podstawników w o-aminofenolach oraz wielkości podstawnika w pierścieniu 1,2-cykloheksanodionu, zarówno na reaktywność, jak i stereochemię reakcji,

- pokazano m.in., że omawiane reakcje kondensacji, w sposób regio- i stereoselektywny prowadzą do dibenzodioxadiaza [4.4.4] propellanu, jako pojedynczego diastereoizomeru i są niezależne od wielkości podstawników w użytych 1,2-cykloheksanodionach (Schemat 2, Tabela 1),[H-3],

- zauważono również, że w przeciwieństwie do wcześniej opisanej niecentrosymetrycznej dinitropochodnej [H-1], powstającej w wyniku kondensacji 5-nitro-2-aminofenolu z 1,2-cykloheksanodionem, 5-nitro-2-aminofenol z 4-metylo- i 4-*t*-butylo-1,2-cykloheksanodionem jest niereaktywny,

- wykorzystanie stosowanej reakcji kondensacji przy użyciu różnie podstawionych mono- i policyklicznych 1,2-diketonów, tj.: 3-metylocyklopentano-1,2-dionu, cykloheksano-1,2-dionu, 3-metylocykloheksano-1,2-dionu, 3-*t*-butylocykloheksano-1,2-dionu, D,L-kamforochinonu oraz wybranych, różnie podstawionych o-aminofenoli, jako N,O-dinukleofili pozwoliło sprawdzić, jaki wpływ na przebieg reakcji mają różne elementy struktury oraz rodzaj i charakter podstawników,

- zastosowanie szerokiego wachlarza reagentów zróżnicowanych pod względem strukturalnym i elektronowym, dało odpowiedź, jaki wpływ te cechy mogą mieć na budowę niecentrosymetrycznej struktury, a tym samym na potencjalne właściwości optycznie nieliniowe produktów,

- zbadano poszczególne reakcje w różnych warunkach: stechiometria, temperatura, użyty rozpuszczalnik bądź dodatek katalizatora,



- analiza zależności przeprowadzanych syntez od wymienionych parametrów, pozwoliła na zoptymalizowanie reakcji, a także dała odpowiedź, jaki wpływ mają te warunki na kierunek reakcji i budowę otrzymanego produktu,

- zaobserwowano bowiem że, reakcja między 1,2-cykloheksanodionem, a N,O-dinukleofilem może także prowadzić do innego produktu niż oczekiwany propellan, mianowicie, do rzadkiego heterocyklicznego systemu z podstawnikami na trzech sąsiednich atomach węgla pierścienia cykloheksanu - ((1SR, 6RS, 10SR)-6-hydroksy-6',16'-dinitro-3,4,12,13-dibenzo-5,11-dioksa-2,14-diazatrycyklo-8.4.0.0<sup>1,6</sup>]-tetradekanu)), ((12), Schemat 3), [H-2]. Zaproponowano również prawdopodobny mechanizm omawianej reakcji (Schemat 1 w [H-2]).

- pokazano że, reakcja bicyklicznego 1,2-diketonu - D,L-kamforochinonu i różnie podstawionych o-aminoalkoholi prowadzi do cis-pochodnych kwasu benzoksazoilocyklopentanokarboksylowego [H-4],

- zaproponowano mechanizm reakcji prowadzącej do otrzymania cis-pochodnych kwasu benzoksazoilocyklopentanokarboksylowego, Schemat 4,

- typ transformacji, prowadzący do pochodnych kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)cyklopentanowego, poprzez rzadki utleniający mechanizm rozerwania wiązania C-C dwóch grup karbonylowych, **nigdy wcześniej w literaturze nie był opisany**. Stanowi on przedmiot zgłoszenia patentowego, [H-5],

- opisany powyżej rozpad postępuje w sposób regio- i stereoselektywny. Użycie czystych optycznie odmian kamforochinonu: ((1R)-(-)-kamforo-chinonu i ((1S)-(+)-kamforochinonu, prowadzi także do czystych optycznie powstałych produktów: związku (20) (1R,3S), (21) (1S, 3R) (Schemat 4), co może otwierać nowe możliwości w aspekcie projektowania nowych ligandów w syntezie asymetrycznej.

Przykłady nowych związków zsyntezowanych i omówionych w pracach [H-2] i [H-4], w reakcji cykloheksano-1,2-dionu i 2-amino-5-nitrofenolu oraz reakcje z bicyklicznym 1,2-diketonem-D,L-kamforochinonem pokazują, że **sposoby reagowania diketonów z podstawionymi orto-aminofenolami są jednak zróżnicowane i prowadzą do nieznanych wcześniej w literaturze związków**. Dowodzi to, że badane reakcje, poza aspektem poszukiwań potencjalnych układów o charakterze NLO, są również bardzo ciekawe pod względem syntetycznym.

Kolejny etap badań dotyczył syntezy oraz badań strukturalnych i dynamicznych kompleksów molekularnych, utworzonych zarówno poprzez wiązanie wodorowe (HB), jak i przeniesienie ładunku, tzw. kompleksów "charge transfer" (CT). Jako donory ( $\pi$ ) elektronu użyto: heksametylobenzen, 2,3,5,6-tetrametylopirazynę, 2,5-dimetylopirazynę, 2,6-dimetylopirazynę, 4,4'-,5,5'- i 6,6'-dimetylo- i 4,4'-di-t-butylo-2,2'-bipirydyny, a jako akceptory ładunku występowały: 7,7,8,8-tetracyjanochinodimetan (TCNQ), tetracyjanoetylen (TCNE), 2,5-dichloro-3,6-dihydroksy-p-benzochinon (kwas chloranilowy-CLA), 3,4-dihydroksy-cyklobut-3-ene-1,2-dion (kwas kwadratowy-SQA). Dobór składników kompleksów podyktowany był faktem, że stechiometria utworzonych kompleksów, ich struktura, właściwości spektroskopowe, termiczne, a także elektryczne i optyczne są silnie uzależnione od rodzaju i charakteru zarówno donora, jak i akceptora elektronu. W efekcie doboru donorowo-akceptorowych składników, otrzymano i zbadano kompleksy:

- metylowych pochodnych pirazyny:
  - tetrametylopirazyny z:
    - kwasem chloranilowym (CLA)
    - kwasem kwadratowym ( $H_2SQ$ )
  - 2,5-dimetylopirazyny z:
    - kwasem chloranilowym,
  - 2,6-dimetylopirazyny z:
    - kwasem chloranilowym,
- heksametylobenzenu (HMB) z:
  - tetracyjanochinodimetanem (TCNQ)
  - tetracyjanoetylenem (TCNE),
- pochodnych 2,2'-bipirydyny:
  - 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyny ,
  - 5,5'-dimetylo-2,2'-bipirydyny,
  - 6,6'-dimetylo-2,2'-bipirydyny z:
    - kwasem kwadratowym ( $H_2SQ$ ),
    - kwasem chloranilowym (CLA),
- 4,4'-di-t-butylo-2,2'-bipirydyny z:
  - kwasem chloranilowym (CLA).

Na etapie badań opisanych w przedstawionych powyżej pracach, aspekt potencjalnych właściwości optycznie nieliniowych analizowano na podstawie wyznaczonej w badaniach rentgenostrukturalnych grupy przestrzennej kryształu kompleksu, kwalifikującej dany układ jako strukturę niecentrosymetryczną, niezbędną dla związków o właściwościach optycznie nieliniowych. Dla symetrycznych struktur, wcześniej opisanych w literaturze, jej ponowne wyznaczenie, w celu jej udokładnienia, bądź wyznaczenia w niskich temperaturach oraz obserwacja w badaniach DSC pojawiających się przejść fazowych, w świetle licznych

doniesień literaturowych<sup>48-50</sup>, pozwalały oczekiwać możliwej reorientacji kryształu z jednoczesną zmianą symetrii w kierunku niecentrosymetryczności.

Z kolei badania kompleksów związane z tematyką realizowanych grantów, dotyczyły dynamiki molekularnej w zakresie niskich częstości kompleksów tworzących się za pośrednictwem silnych wiązań wodorowych (HB) lub znacznego przeniesienia ładunku (CT). Obejmowały one syntezę wymienionych, modelowych kompleksów, dyfrakcyjne pomiary rentgenowskie, badania neutronograficzne, a także standardowe pomiary spektroskopowe IR i Ramana oraz pomiary kalorymetryczne DSC. Wykazano, że najbardziej przydatne w zakresie badań dynamiki grup metylowych (ich rotacji) występujących w strukturach donorowych składników badanych kompleksów, okazały się metody wykorzystujące nieelastyczne i quasielastyczne rozpraszanie neutronów termicznych (INS i QENS). Otrzymane kompleksy, niezależnie od upatrywanej niecentrosymetryczności struktury, wymaganej dla związków o potencjalnych właściwościach NLO, były obiektem szeroko zakrojonych badań fizykochemicznych, prowadzonych we współpracy z kilkoma ośrodkami w kraju i zagranicą, m.in. ze Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych w Dubnej w Rosji, Uniwersytetem Technicznym w Monachium i Ośrodkiem Badań Neutronowych Heinz Maier-Leibnitz w Garching, w Monachium oraz Ośrodkiem Badań Neutronowych w Julich.

W wyniku tych badań stwierdzono, że:

- analiza drgań molekularnych w obszarze niskich częstości metodą INS dostarcza bardziej wyczerpujących informacji na temat właściwości dynamicznych molekuł w porównaniu do metod spektroskopii optycznej (IR i Ramana),

- analiza drgań grup metylowych w tetrametylowych pochodnych na podstawie widm INS, IR i Ramana oraz analizy oddziaływań międzymolekularnych i wewnątrz-molekularnych w badanych kompleksach, pozwala na stwierdzenie wpływu niekonwencjonalnych wiązań wodorowych na energię drgań torsyjnych grup metylowych,

- pokazano, że najsłabsze wiązania C-H $\cdots$  $\pi$  występujące w 1,2,4,5-tetrametylobenzenie wpływają w najmniejszym stopniu na energię drgań torsyjnych grup metylowych, a silne wiązania wodorowe typu C-H $\cdots$ O powodują wzrost energii drgań grup metylowych,

- badania właściwości dynamicznych kompleksów przeprowadzone metodą INS pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, że grupy metylowe mogą być traktowane jako wskaźniki oddziaływań CT,

- porównanie częstości drgań grup metylowych w HMB i jego kompleksach z TCNQ i TCNE (2:1) pokazuje, że wraz ze wzrostem stopnia przeniesienia ładunku elektrycznego częstości te maleją,

- z porównania eksperymentalnych częstości drgań kompleksów HMB-TCNQ i HMB-TCNE (2:1) z częstościami drgań obliczonych dla izolowanej molekuly HMB wynika, że oddziaływanie CT w sposób zasadniczy wpływa na dynamikę grup metylowych: im silniejsze oddziaływanie CT, tym niższa bariera potencjału rotacji grup metylowych w kompleksach CT,

- podobny efekt obniżenia bariery potencjału rotacji grup metylowych zaobserwowano w kompleksach TMP-CLA i TMP-TCNB.

Z punktu widzenia poszukiwań nowych związków organicznych o potencjalnych właściwościach NLO, szczególnie interesujący jest kompleks **6,6'-DMBP-CLA, krystalizujący w niecentrosymetrycznej grupie P<sub>2</sub><sub>1</sub>. Niecentrosymetryczność kryształu 6,6'-DMBP · CLA pozwala oczekiwać dla tego układu poszukiwanych, potencjalnych właściwości optycznie nieliniowych (NLO).**

Także badania DSC (ang. differential scanning calorimetry), TG (thermogravimetric) oraz pomiary dylatometryczne i dielektryczne, ujawniły ciągłe przejście fazowe dla kompleksu 6,6'-DMBP-CLA, co jest kolejnym wskaźnikiem spodziewanych przy dalszych, specjalistycznych pod kątem NLO, badaniach własności optycznie nieliniowych.

## Literatura cytowana

1. P.C. Rajesh Kumar, V. Ravindrachary, K. Janardhana, H.R. Manjunath, Prakash Karegouda, V. Crasta, M.A. Sridhar, *J. Mol. Struct.* 1005 (2011) 1–7.
2. R.A. Hann, D. Bloor, *Organic Materials for Non-linear Optics*, Royal Society of Chemistry, London, 1989.
3. P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers*, Wiley, New York, 1991.
4. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* 7 (1961) 118.
5. G. Anandha Babu, S. Sreedhar, S. Venugopal Rao, P. Ramasamy, *J. Cryst. Growth* 312 (2010) 1957.
6. (a) J. Zyss, Ed.; *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*; Academic Press: Boston, 1993.

- (b) D.S. Chemla, J. Zyss, Eds.; *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press: London, 1987.
7. (a) L-T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meridith, G. Rikken, S.R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631.  
 (b) I. D. L. Albert, P.K. Das, S. Ramasesha, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 454.  
 (c) T. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 6292.
  8. (a) M. Jain, J. Chandrasekhar, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4044.  
 (b) N. Matsuzawa, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6232.  
 (c) D. Li, T.J. Marks, M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4325.
  9. J. Zyss, I. Ledoux, J.-F. Nicoud, in: J. Zyss (Ed.), *Molecular Nonlinear Optics. Materials, Physics and Devices*, Academic Press, New York, 1994, p. 129.
  10. H.S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press. Inc., New York, 1997.
  11. A. Ortiz, J. Carrasco, H. Hopfl, R. Santillan, N. Farfan, *Synth. Commun.* **28** (1998) 1293.
  12. T. Tsunekawa, T. Gotoh, H. Mataka, M. Iwamoto, *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials*, 1337, SPIE, 1990, p.285.
  13. R. Chinchilla, C. Najera, *Chem.Rev.* **107** (2007) 874.
  14. E. Blattes, B. Lockhart, P. Lestage, L. Schwendimann, P. Gressens, M-B. Fleury, M. Largeron, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 1282 and references cited therein.
  15. W. Klauui, S. Schoger, M.Z. Neiger, *Naturforsch. B.* **52** (1997) 801.
  16. M.P. Schwartz, D.E. Barlow, J.N.Jr. Russell, K.P. Weidkamp, J.E. Butler, M.P. D'Evelyn, R.J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 11054.
  17. A. Feigenbaum, J-P. Pete, D. Scholler, *J. Org. Chem.*, **49**, (1984) 2355.
  18. T. Roy, K. Dutta, M.K. Nayek, A.K. Mukherjee, M. Banerjee, B.K. Seal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1999) 531.
  19. F.P. Fla, J. Palou, R. Valero, C.D. Hall, P. Speers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1991) 1925.
  20. D.K. Roy, A. Saha, A.K. Mukherjee, *Spectrochim. Acta A* **61** (2005) 2017.
  21. A.M. Slifkin, *Charge-Transfer Interaction of Biomolecules*, Academic Press, New York, 1971).
  22. M. Krishnamurthy, K. Surendrababu, U. Muralikrishna, *Indian J. Chem.* **27A** (1988) 669.
  23. F. Yakuphanoglu, M. Arslan, *Solid State Commun.* **132** (2004) 229.

24. F. Yakuphanoglu, M. Arslan, *Opt. Mater.* 27 (2004) 29.
25. F. Yakuphanoglu, M. Arslan, M. Kucukislamoglu, M. Zengin, *Sol. Energy* 79 (2005) 96.
26. B. Chakraborty, A.S. Mukherjee, B.K. Seal, *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 223).
27. R. Dabestani, K.J. Reszka, M.E. Sigman, *J. Photochem. Photobiol.*, A 117 (1998)223).
28. K. Takahasi, K. Horino, T. Komura, K. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993)733).
29. A. Eychmuller, A.L. Rogach, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 179.
30. S.K. Das, G. Krishnamoorthy, S.K. Dofra, *Can. J. Chem.* 78 (2000) 191.
31. G. Jones, J.A.C. Jimenez, *Tetrahedron Lett.* 40 (1999) 8551.
32. G. Smith, D.E. Lynch, K.A. Byriel, C.H.L. Kennard, *J. Chem. Cryst.* 27 (1997) 307.
33. G. Smith, D.E. Lynch, R.C. Bott, *Aust. J. Chem.* 51 (1998) 159.
34. G. Smith, R.C. Bott, A.D. Rae, A.C. Willis, *Aust. J. Chem.* 53 (2000) 531.
35. A. Majid A. Adam, *J. Mol. Struct.* 1030 (2012) 26–39.
36. D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* 41 (1980) L95.
37. A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 135.
38. M.R. Johnson, B. Frick, H.P. Trommsdorff, *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996) 187.
39. M.R. Johnson, M. Neumann, B. Nicolai, P. Smith, G.J. Kearley, *Chem. Phys.* 215 (1997) 343.
40. M. Neumann, M.R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 1725.
41. M. Bee, *Quasielectric Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science*, A. Hilger, Bristol, 1988.
42. A. Pawlukojuć and L. Sobczyk, *Trends Appl. Spectr.* 5 117 (2004).
43. A. Pawlukojuć, I. Natkaniec, G. Bator, et al., *Spectrochim. Acta A* 63 766 (2006).
44. J.J. Stezowski, *J. Chem. Phys.* 73, 538 (1980).
45. J. A. Bellotti, W. Chang, S. B. Qadri, S. W. Kirchoefer, and J. M. Pond, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 012902 (2006).
46. Y. Moritomo, T. Katsufuji, and Y. Tokura, *J. Chem. Phys.* **95**, 2244 (1991).
47. M. Prager, A. Heidemann, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2933.
48. A. Pawlukojuć, I. Natkaniec, I. Majerz, L. Sobczyk, E. Grech, *Chem. Phys. Lett.* 346, 112-116, (2001).
49. A. Pawlukojuć, I. Natkaniec, G. Bator, E. Grech, L. Sobczyk, *Spectrochim. Acta A*, 60, 2875-2882 (2004).
50. P.C.H. Mitchell, S.F. Parker, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Tomkinson, *Vibrational Spectroscopy with Neutron*, Word Scientific, 2005.

51. (a) Ishida, S. Kashino, *Acta Cryst.* C55 (1999) 1714.  
 (b) A.M. Kutasi, S.R. Batten, A.R. Harris, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Aust. J. Chem.* 55 (2002) 311.  
 (c) F.B. Abrahams, S.R. Batten, B.F. Hoskins, R. Robson, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2654.  
 (d) S.R. Batten, B.F. Hoskins, B. Moubaraki, K.S. Murray, R. Robson, *Cryst. Eng. Commun.* (2001) 8.  
 (e) L. Brammer, M.D. Burgard, C.S. Rodger, J.K. Swearingen, K. John, N.P. Rath, *Chem. Commun.* (2001) 2468.
52. M. Prager, A. Pawlukojc', L. Sobczyk, E. Grech, H. Grimm, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 5725.
53. M. Prager, A. Pietraszko, L. Sobczyk, A. Pawlukojc' , E. Grech, T. Seydel, A. Wischnewski, M. Zamponi, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 194525.
54. M. Prager, A. Wischnewski, G. Bator, E. Grech, A. Pawlukojc' , L. Sobczyk, *Chem. Phys.* 334 (2007) 148.
55. J.B. Clinman, M. David, *Ann. Rev. Biochem.* 63 (1994) 299.
56. T. Kolev, R. Wortmann, M. Spitteller, W. Sheldrick, and H. Mayer-Figge, *Acta Cryst.*, **E60**, 1449 (2004).
57. P. Barczyński, Z. Dega-Szafran, A. Katrusiak, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* 1000 (2011) 127–134.
58. Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* 1007 (2012) 113–121.
59. D. Hadzi, S. Bratos, Vibrational spectroscopy of the hydrogen bond, in: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond, Structure and Spectroscopy*, vol. II, North-Holland, Amsterdam, Newyork, Oxford, 1976, p. 565.
60. M. Prager, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, A. Pawlukojc' , E. Grech, A. Wischnewski, M. Zamponi, *Chem. Phys.* 332 (2007) 1.
61. (a) M. Saheki, H. Yamada, H. Yoshioka, K. Nakatsu, *Acta Cryst., Sect. B* 32 (1976) 662.  
 (b) N.D. Jones, R.E. Marsh, *Acta Cryst.* 15 (1962) 809.  
 (c) D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. C* 44 (1988) 2222.  
 (d) T. Dahl, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1569.  
 (e) H. Bock, M. Sievert, H. Schodel, M. Kleine, *Z. Naturforsch.* B 51(1996) 1521.

- (f) D.S. Reddy, B.S. Goud, K. Panneerselvam, G.R. Desiraju, *Chem. Commun.* (1993) 663.
62. R.H. Colton, D.E. Henn, *J. Chem. Soc. B* (1970) 1532.
63. (a) J.S. Chappell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler, D.O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2442.  
(b) A. Salmeron-Valverde, S. Bernes, J.G. Robles-Martinez, *Acta Cryst., Sect. B* 59 (2003) 505.  
(c) A. Clemente, A. Marzotto, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 941.
64. W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, B. Czarnik-Matusiewicz, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, H. Rundlof, *Chem. Phys.* 327 (2006) 237-246.
65. D. Chemla, J. Zyss, in: D. Chemla, J. Zyss (Eds.), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, vol. 1, Academic Press, New York, 1987, pp.23–187.
66. G. Gilli, V. Bertolasi, P. Gilli, V. Forretti, *Acta Cryst.*, B57 (2001) 859.
67. I. Karle, D. Ranganathan, V. Haridas, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7128.
68. (a) J. Feder, The structural phase transition and dielectric properties of squaric acid, in: R. West (Ed.), *Oxocarbons*, Academic Press, NY, 1980, p. 141.  
(b) Wang, J. Williams, G.D. Strucky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1974) 35.
69. M.T. Reetz, S. Höger, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 181.
70. D.M.S. Martins, D.S. Middlemiss, C.R. Pulham, C.C. Wilson, M.T. Weller, P.F. Henry, N. Shankland, K. Shankland, W.G. Marshall, R.M. Ibberson, K. Knight, S. Moggach, M. Brunelli, C.A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3884.
71. R. Kumai, S. Horiuchi, Y. Okimoto, and Y. Tokura, *J. Chem. Phys.* **125**, 084715 (2006).
72. S. Horiuchi, R. Kumai, and Y. Tokura, *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 3497(2007);(5)S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nature Mater.* **7**, 357 (2008).

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.

Jestem pracownikiem Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie (dawniej Politechniki Szczecińskiej) od dnia 1 października 1981 roku. Przez cały



okres zatrudnienia pracując na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej w Zakładzie Chemii Organicznej, gdzie wcześniej ukończyłam studia magisterskie.

### **A. Badania naukowe prowadzone do momentu uzyskania stopnia naukowego doktora**

Tytuł magistra inżyniera chemika o specjalności chemia i technologia organiczna uzyskałam po obronie pracy magisterskiej pt. "Próby syntezy soli 1,1-dialkilo-2-[2-arylotioetylo]pirolidyniowych", w której badania były podstawą uzyskanego patentu: Patent PRL Nr 132222 pt. "Sposób wytwarzania soli 2-(2-arylotioetylo)pirolidyniowych", 11. listopad 1986.

Od roku 1988, wraz z Prof. dr hab. Eugeniuszem Grechem, jako syntetyk organik rozpoczęłam współpracę z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w zespole Prof. dr hab. Lucjana Sobczyka, prowadzącym wieloletnie badania nad wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.

Prowadzone w tym okresie prace związane były z syntezą związków typu N-H kwasów oraz tzw. "gąbek protonowych", a także syntezą i badaniami właściwości ich kompleksów. Współpraca ta, w tym okresie zaowocowała 6 publikacjami.

Synteza i badania przedstawione w/w publikacjach były podstawą pracy doktorskiej pt. "Synteza i właściwości kompleksów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym  $(\text{NHN})^+$  i  $(\text{NHN})^-$ , której promotorem był prof. dr hab. Eugeniusz Grech, a obronionej na Uniwersytecie Wrocławskim 27 czerwca 1996r.

W ramach tej pracy otrzymano i zbadano szereg związków o charakterze organicznych N-H kwasów, tworzących krystaliczne kompleksy z tzw. „gąbkami protonowymi” (ang. proton sponge), które były pierwszymi w literaturze chemicznej przykładami struktur zawierających dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe  $(\text{NHN})^+$  i  $(\text{NHN})^-$  w stanie stałym.

### **B. Badania naukowe prowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora.**

Po uzyskaniu w 1996r. tytułu doktor nauk chemicznych w zakresie chemii organicznej kontynuowałam współpracę z Uniwersytetem Wrocławskim jako członek zespołu Prof. L. Sobczyka. Prace prowadzone w tym okresie związane były z kontynuacją badań nad syntezą i reaktywnością sulfonamidów, będących pochodnymi naftalenu i benzenu,

stanowiących cały szereg nowych związków organicznych o właściwościach N-H kwasów i gąbek protonowych, a także ich kompleksów. Badania te były realizowane w ramach grantu KBN "Teoretyczne i eksperymentalne badania kształtu potencjału w wiązaniach wodorowych o niskich barierach" (3T09A03416).

Znaczna część prac związana była z syntezą i badaniami dotyczącymi właściwości dynamicznych szeregu pochodnych benzochinonu oraz kompleksów molekularnych tworzących się za pośrednictwem silnych wiązań wodorowych lub znacznego przeniesienia ładunku. Prowadzone badania były finansowane przez KBN w ramach grantu „Wpływ oddziaływania „charge-transfer”(CT) na dynamikę grup CH<sub>3</sub>” (4T09A05125), realizowanego w latach 2003-2006. Poszukując nowych materiałów molekularnych wykorzystano donoro-akceptorowe własności oddziałujących składników kompleksów. Jako donory elektronów (akceptory protonów) wykorzystywano różne metylo pochodne związków aromatycznych i heteroaromatycznych, w szczególności metylo pochodne benzenu i pirazyny, zaś jako akceptory elektronów (donory protonów) m.in. cyjanopochodne takie, jak tetracyjanobenzen (TCNB), tetracyjanoetylen (TCNE), czy tetracyjanochinodimetan (TCNQ) oraz kwas chloranilowy i kwas kwadratowy. Do badań kompleksów wykorzystano m.in. zjawisko rozpraszania neutronów, głównie metodę nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS), co było możliwe po nawiązaniu współpracy z Międzynarodowym Laboratorium w Dubnej i Międzynarodowym Laboratorium w ILL w Grenoble, a także Technische Universitaet Muenchen, Forschungs-Neutronenquelle, Heinz Maier-Leibnitz FRM-II 85747 Garching, w Monachium. Badania powyższe były wykonywane w ramach grantu „Zastosowanie metod rozpraszania neutronów do badania kompleksów z silnymi wiązaniami wodorowymi i z przenoszeniem ładunku” (KBN Nr N N204 249734) na lata 2008-2010.

Otrzymane kompleksy, obok syntezowanych i badanych nowych związków (tzw. propellanów) opartych na szkielecie benzoksazyno-benzoksazyny, posłużyły jako obiekt badań w obszarze poszukiwań nowych materiałów organicznych o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych, wchodzących w zakres przedstawianej kompilacji.

Dalsze badania specjalistyczne, dla potwierdzenia właściwości optycznie nieliniowych, dla związków o strukturze niecentrosymetrycznej, będą kontynuowane w ramach nawiązanej współpracy z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Ostatnio prowadzone badania związane są z moim uczestnictwem w grantie udzielonym przez Narodowe Centrum Nauki (N N204 219640) pt. "Synteza oraz badania aktywności przeciwnowotworowej nowych, potencjalnie bioizosterycznych pochodnych

pirymidyno-2-tionu i pirydyno-2-tionu". Dotychczasowe wyniki przedstawiono w postaci dwóch zgłoszeń konferencyjnych na XXV Międzynarodowej Konferencji Chemii Organometalicznej w Lizbonie ( Portugalia, wrzesień 2012 (International Conference on Organometallic Chemistry (XXV ICOMC))).

Przez cały okres mojej działalności naukowej aktywnie uczestniczyłam jako wykonawca w licznych projektach naukowych kierowanych przez prof. L. Sobczyka, finansowanych przez Komitet Badań Naukowych oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz w projektach badawczych finansowanych przez Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych w Dubnej (Rosja), a także w finansowanych z środków unijnych, międzynarodowych grantach pomiarowych w Garching, Monachium (Heinz Maier-Leibnitz FRM-II 85747 Garching, Niemcy), (lista projektów badawczych poniżej).

W czasie mojej pracy na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie prowadziłam zajęcia dydaktyczne ze studentami I, II roku o specjalności Technologia Chemiczna, Inżynieria Chemiczna i Ochrona Środowiska: ćwiczenia laboratoryjne i ćwiczenia audytoryjne z chemii organicznej, a także od 15 lat wykłady z chemii organicznej, jako kierownik przedmiotu na specjalności Ochrona Środowiska.

Od 10 lat prowadzę zajęcia laboratoryjne, audytoryjne i przez okres 4 lat wykłady z chemii organicznej na Podyplomowym Studium dla Nauczycieli, współfinansowane przez 2 lata z środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki. Przez ten sam Fundusz współfinansowane są, prowadzone przeze mnie w roku akademickim 2012/2013 zajęcia audytoryjne z chemii organicznej, w ramach projektu "Innowacyjny inżynier - chemia dla gospodarki i środowiska regionu zachodniopomorskiego" (Projekt nr POKL-04.01.02-00-237/12). W ramach tzw. "Promocji Wydziału" prowadziłam zajęcia laboratoryjne z chemii organicznej dla uczniów szkół średnich.

Byłam członkiem komitetów organizacyjnych konferencji naukowych: International Conference "Hydrogen bond" - Szczecin, Międzyzdroje, 3-7 czerwiec 1996r., Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem - "Nowe kierunki w syntezie organicznej" - Szczecin, 7 październik 1994r.

Mój obecny dorobek naukowy obejmuje: **45** publikacji o łącznym „wskaźniku wpływu” (ang. *impact factor*, IF) równym **72.449**, **1** patent, **1** zgłoszenia patentowe, **37** materiałów konferencyjnych : 22 na konferencjach międzynarodowych i 15 na konferencjach krajowych.

Łączna liczba cytowań wg. bazy Scopus (bez autocytowań) wynosi **329**

Indeks Hirscha (bez autocytowań) **h = 11**.

Trzykrotnie zostałam wyróżniona Nagrodą indywidualną III stopnia Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za osiągnięcia naukowe za lata 2003, 2010, 2011.

W roku 2012, postanowieniem z dnia 31 sierpnia 2012r. odznaczona zostałam przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej, Bronisława Komorowskiego, Medalem Złotym za Długoletnią Służbę (leg. nr 345-2012-55).

Rezultaty moich badań poświęconych syntezie i badaniom związków organicznych o potencjalnych właściwościach optycznie nieliniowych przedstawiam w rozprawie habilitacyjnej.

## DZIAŁALNOŚĆ NAUKOWA

Opublikowane artykuły naukowe wymieniono w kolejności chronologicznej. Publikacje wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej oznaczono dodatkowo pogrubionymi dużymi symbolami np. **H-1**. *Impact factor* (IF) czasopism podano według danych z 2011 roku.

### Wykaz artykułów naukowych opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora

1. E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, T.Lis, Z.Malarski  
*J.Mol.Struct.*, 195, 1 (1989)  
Crystal structure and spectroscopic behaviour of the 1:2 complex of N,N,N',N'-tetraethylphthalidamide with pentachlorophenol.  
**IF = 1.634**
2. Z.Malarski, T.Lis, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, K.Majewska  
*J.Mol.Struct.*, 221, 227 (1990)  
(NHN)<sup>+</sup> and (NHN)<sup>-</sup> intramolecular hydrogen bonds in the complex of 1,8-bis(dimethylamino)-naphthalene with 1,8-bis(4-toluenesulphonamido)-2,4,5,7-tetranitronaphthalene.  
**IF = 1.634**
3. K.Woźniak, T.M.Krygowski, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
*Pol.J.Chem.*, 68, 763 (1994)  
Desymmetrization of naphthalene moiety as a results of different substitution at *peri* position.  
**IF = 0.393**
4. B.Brzeziński, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, T.Głowiak, Z.Malarski, L.Sobczyk  
*J.Mol.Struct.*, 327, 71 (1994)  
(NHN)<sup>+</sup> and (NHN)<sup>-</sup> hydrogen bonds in the adduct of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene with 1,8-bis(trifluoroacetamido) naphthalene and 1,8-bis(4-toluenesulphonamido)-2,4,5,7-tetranitronaphthalene.

IF = 1.634

5. G.Schroeder, B.Brzeziński, A.Jarczewski, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
*J.Mol.Struct.*, 344, 89 (1995)  
Kinetics and mechanism of proton transfer reactions from N-H acid to 1,2-bis(dialkylaminomethyl)-benzene in acetonitrile.  
IF = 1.634
6. G.Schroeder, B.Brzeziński, A.Jarczewski, B.Łęska, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
*J.Mol.Struct.*, 354, 131 (1995)  
Proton transfer reactions from N-H acid to various N-bases in acetonitrile.  
IF = 1.634

### Wykaz artykułów naukowych po uzyskaniu stopnia doktora

7. E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, Z.Olejniak, T.Lis, Z.Pawełka, Z.Malarski, L.Sobczyk  
*J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2*, 343 (1996)  
An IR, NMR, dipole moment and X-ray study on intramolecular OH...N hydrogen bonding in 8-hydroxy- N,N-dimethyl-1-naphthylamine.  
IF (1997) = 1.920
8. B.Brzeziński, G.Schroeder, A.Jarczewski, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, L.Stefaniak, J.Klimkiewicz  
*J.Mol.Struct.*, 377, 149 (1996)  
Proton transfer reactions from N-H acid to proton sponges in acetonitrile. Part 2.  
IF = 1.634
9. T.Głowiak, E.Grech, Z.Malarski, **J.Nowicka-Scheibe**, L.Sobczyk  
*J.Mol.Struct.*, 381, 169-175 (1996)  
Intramolecular (NHN)<sup>-</sup> and (NHN)<sup>+</sup> hydrogen bonds in the adduct of 1,8-bis(dimethylamino)-naphthalene with 1,8-diamino-2,4,5,7-tetranitronaphthalene.  
IF = 1.634
10. Z.Olejniak, T.Lis, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, Z.Malarski  
*Pol. J. Chem.* 70, 1534 (1996)  
Crystal structure and IR spectrum of 1,8-bis(4-toluenesulphoamido)-2,4,7-trinitro-naphthalene.  
IF = 0.393
11. J.Klimkiewicz, L.Stefaniak, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, G.A.Webb  
*J. Phys. Org. Chem.* 9, 781 (1996)  
<sup>15</sup>N and <sup>13</sup>C NMR study of two adducts containing (NHN)<sup>+</sup> and (NHN)<sup>-</sup> hydrogen bonds.  
IF = 1.963
12. Z. Olejniak, T. Lis, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**  
*Pol. J. Chem.* 72, 1255-1268 (1998)  
Comparison of the Molecular Structures of 1,5-Bis(p-toluenesulphonamido)-2,4,6,8-tetranitronaphthalene and Its Dianion in the Bispyridinium Salt.  
IF = 0.393
13. T. Głowiak, E. Grech, T. Lis, **J. Nowicka-Scheibe**, Z. Malarski, W. Sawka-Dobrowolska, L. Stefaniak, L. Sobczyk  
*J.Mol.Struct.*, 448, 121-130 (1998)  
The (NHN)<sup>-</sup> homoconjugated anions: X-ray diffraction, IR and multinuclear MR studies.  
IF = 1.634

14. M.Pietrzak, L. Stefaniak, A.F.Pozharskii, **J.Nowicka-Scheibe**, E. Grech, G.A.Webb  
*J.Phys. Org. Chem.*, 13, 35-38 (2000)  
 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR investigation of three substituted DMAN's and their  
monoprotonated salts.  
**IF = 1.963**
15. T.Lis, Z.Olejnik, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, I.Majerz, Z.Malarski, L.Sobczyk  
*J.Mol. Struct.*, 552, 249-256 (2000)  
Proton sponge as deprotonating agent in crystal engineering. Structure and IR spectrum of double  
deprotonated 1,5-bis(p-toluenesulphoamido)-2,4,6,8-tetranitronaphthalene in DMAN adduct.  
**IF = 1.634**
16. I.Majerz, A.Pawlukojć, L.Sobczyk, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
*Pol. J. Chem.* 76, 409-417 (2002)  
Dimerization of 1,8-diaminonaphthalene. DFT Theoretical, Infra-red, Raman and Inelastic Neutron  
Scattering Studies.  
**IF = 0.393**
17. V.A.Ozeryanskii, A.F.Pozharski, T.Głowiak, I.Majerz, L.Sobczyk, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
*J.Mol. Struct.* 607 (2002), 1-8;  
X-ray diffraction and IR spectrsopic studies on protonated  
4-amino-1,8-bis(dimethylamino)naphthalene.  
**IF = 1.634**
18. E.Grech, J.Klimkiewicz, **J.Nowicka-Scheibe**, M.Pietrzak, W. Schilf,  
A.F.Pozharski, V.A.Ozeryanskii, S.Bolvig, J.Abildgaard, P.E.Hansen;  
*J.Mol. Struct.* 615 (2002) 121-140;  
Deuterium isotope effects on  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  chemical shifts of proton sponges  
**IF = 1.634**
19. A. Pawlukojć, J. Leciejewicz, I Natkaniec, **J.Nowicka-Scheibe**;  
*Polish J. Chem.* 77, 75-85 (2003);  
Neutron Spectroscopy, IR, Raman and *Ab Initio* Study of L-Proline.  
**IF = 0.393**
20. A. Pawlukojć, I Natkaniec, **J.Nowicka-Scheibe**, E. Grech, L. Sobczyk;  
*Spectrochimica Acta Part A* 59 (2003) 537-542;  
Inelastic neutron scattering (INS) studies on 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone (DHBQ).  
**IF = 2.098**
21. A. Pawlukojć, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J.Nowicka-Scheibe**;  
*J. Phys. Org. Chem.* 16 (2003) 709-714;  
Inelastic neutron scattering (INS), Raman (R), infra-red (IR) and DFT theoretical studies on chloranilic  
acid.  
**IF = 1.963**
22. **[H-1]J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech, J.G. Sońnicki, T. Głowiak, W. Sawka- Dobrowolska, L. Sobczyk;  
*J.Mol. Struct.* 655 (2003) 17-22;  
Structural studies on (3,4,8,9) – dibenzo - 2,7 – dioxa -5,10-diaza [4.4.4] propellanes (DDDP).  
**IF = 1.634**
23. **[H-2]J. Nowicka-Scheibe**, J.G. Sońnicki, E. Grech, T. Głowiak, L. Sobczyk;  
*Polish J. Chem.* 77 (2003) 1419-1426;  
On a New Unexpected Benzoxazino-Benzoxazine Derivative.  
**IF = 0.393**
24. A. J. Bieńko, Z. Latajka, W.Sawka-Dobrowolska, L.Sobczyk, V.A.Ozeryanskii,  
A.F. Pozharskii, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**;

- J. Chem. Phys.* 119, 8 (2003) 4313-4319;  
 Low barrier hydrogen bond in protonated proton sponge.  
 X-ray diffraction, infrared, and theoretical *ab initio* and density functional theory studies.  
**IF = 3.333**
25. [H- 6] W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, H. Ptasiewicz-Bąk, H. Rundlof, J. Krawczyk, M. Nowina-Konopka, P. Jasielski, J.A. Janik, M. Prager, O. Steinsvoll, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**;  
*J. Chem. Phys.* 123, 124305 (2005);  
 Elastic, quasielastic, and inelastic neutron-scattering studies on the charge-transfer hexamethylbenzene-tetracyanoquinodimethane complex.  
**IF = 3.333**
26. [H-7] W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**, A. Pawlukojć;  
*Structural Chemistry*, Vol.16, No.3, June 2005 (2005);  
 Structure and Vibrational Spectra of 1:1 Chloranilic Acid (CLA) Tetramethylpyrazine (TMP) Complex.  
**IF = 1.846**
27. A. Pawlukojć, J. Leciejewicz, A.J. Ramirez-Cuesta, **J. Nowicka-Scheibe**;  
*Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 2474-2481;  
 L-Cysteine: Neutron spectroscopy, Raman, IR and *ab initio* study.  
**IF = 2.098**
28. A. Pawlukojć, I. Natkaniec, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**;  
*Spectrochimica Acta Part A* 63 (2006) 766-773;  
 Low frequency internal modes of 1,2,4,5-tetramethylbenzene, tetramethylpyrazine and tetramethyl-1,4-benzoquinone INS, Raman, infrared and theoretical DFT studies.  
**IF = 2.098**
29. W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, B. Czarnik-Matuszewicz, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**, H. Rundlof;  
*Chemical Physics* 327 (2006) 237-246 ;  
 X-ray and neutron diffraction, IR and INS spectroscopic and DFT theoretical studies on the tetramethylpyrazine-1,2,4,5-tetracyanobenzene complex.  
**IF = 1.896**
30. [H- 8] A. Pawlukojć, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**,  
*Chemical Physics* 327 (2006) 311-318 ;  
 X-ray diffraction, inelastic neutron scattering (INS) and infrared (IR) studies on 2:1 hexamethylbenzene (HMB) – tetracyanoethylene (TCNE) complex.  
**IF = 1.896**
31. [H-9] **J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk,  
*Polish J. Chem.* 81, No 5-6 (2007) 643-652;  
 Structure and vibrational spectra of 1:1 squaric acid (H<sub>2</sub>SQ) – tetramethylpyrazine (TMP) adduct.  
**IF = 0.393**
32. [H- 3] **J. Nowicka-Scheibe**, J.G. Sośnicki, W. Sawka-Dobrowolska,  
*Tetrahedron Letters* 48 (2007) 5439-5442  
 Regio- and diastereoselective synthesis of (3,4,8,9)-dibenzo-2,7-dioxo-5,10-diaza[4.4.4]propellanes from 4-substituted 1,2-cyclohexane diones and o-aminophenols, a computational approach to regioselectivity prediction.  
**IF = 2.683**
33. G. Bator, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, **J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech, J. Krawczyk, M. Nowina-Konopka, I. Natkaniec, I.V. Kalinie and O. Steinsvolls,  
*Phase Transitions*, Vol.80, No 6-7, June-July (2007), 489-500

Inelastic and quasielastic neutron scattering and IR and R spectroscopic studies of 1,2,4,5-tetracyanobenzene(TCNB) - 1,2,4,5-tetramethylbenzene (durene) complex.  
**IF = 1.006**

34. A. Pawlukoć, M Prager, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, A. Ivanov, S. Rols, E Grech, **J. Nowicka-Scheibe** and T. Unruh.  
*Journal of Chemical Physics*, 129, 1 (2008)  
The structure, methyl rotation reflected in inelastic and quasielastic neutron scattering and vibrational spectra of 1,2,3,5-tetramethoxybenzene (TMOB) and of its 2:1 complex with 1,2,4,5-tetracyanobenzene (TCNB).  
**IF = 3.333**
35. [H-10] A. Pawlukoć, L. Sobczyk, M Prager, G. Bator, E Grech, **J. Nowicka-Scheibe**.  
*J.Mol. Struct.* 892 (2008) 261-267;  
DFT calculations of 2,6-dimethylpyrazine (2,6-DMP) and its complex with chloranilic acid (CLA): Comparison to INS, IR and Raman vibration spectra.  
**IF = 1.634**
36. J. Krawczyk, M. Nowina- Konopka, J.A. Janik, O. Steinsvoll, G. Bator, A. Pawlukoć, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe** and L. Sobczyk.  
*Collect. Czech. Chem. Commun.* (2009), Vol. 74, No. 1, pp. 73–84  
Quasi-elastic neutron scattering (QENS) studies on the 1:1 tetramethylpyrazine–1,2,4,5-tetracyanobenzene complex.  
**IF = 1.283**
37. L. Sobczyk, G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, **J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech and A. Pawlukoć.  
*Polish J. Chem.*, **83**, 957–963 (2009)  
Assembly of Protonated Tetramethylpyrazine (TMP) in Triiodide. Vibrational Spectra and DFT Simulations  
**IF = 0.393**
38. G. Bator, J. Wutke, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**.  
SPHERES experimental report:  
**EU-Report - Proposal 2630**, experiment **R 98**, 23-30 jan 2009  
The dynamics of the methyl groups in three complexes of substituted 2,2'-bipyridine with chloranilic acid.
39. [H-11] **J. Nowicka-Scheibe**, E. Grech, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, A. Pawlukoć, L. Sobczyk ;  
*Journal of Molecular Structure* 976 (2010) 30–35  
Structure and vibrational spectra of squaric acid complexes with 4,4- and 5,5-dimethyl-2,2'-bipyridine  
**IF = 1.634**
40. W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**, A. Pawlukoć and J. Wutke  
*Journal of Molecular Structure* 975 (2010) 298–302  
The (2:1) complex of picric acid with tetramethylpyrazine. The structure, IR spectra and tunnel splitting of methyl groups  
**IF = 1.634**
41. [H-12]. A. Pawlukoć, W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**  
*Chemical Physics* 380 (2011) 34–39  
The structure and vibrational spectra of the 2,5-dimethylpyrazine (2,5-DMP) 1:1 adduct with 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-p-benzoquinone (CLA)  
**IF = 1.896**
42. [H-13]. G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**, A. Pawlukoć, Joachim Wuttkę, Jan Baran, and Magdalena Owczarek  
*Journal of Chemical Physics* 135, 044509 (2011)  
4,4'-, 5,5'- and 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridyls: The structure, phase transition, vibrations and methyl group tunneling of their complexes with chloranilic acid.



**IF = 3.333**

43. [H-14]. G. Bator, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, M. Owczarek, A. Pawlukojć, E. Grech,  
**J. Nowicka-Scheibe**;  
*Chemical Physics* 392 (2012) 114–121  
Hydrogen bonded NHO chains formed by chloranilic acid (CLA) with 4,4'-di-*t*-butyl-2,2'-  
bipyridyl (dtBBP) in the solid state  
**IF = 1.896**
44. [H-4]. **J. Nowicka-Scheibe**,  
*Synthetic Communications* 2013 DOI:10.1080/00397911.2012.696302  
Easy access to *cis*-3-(benzoxazol-2-yl)cyclopentanecarboxylic acids from camphorquinone and  
*o*-aminophenols via an unexpected opening of camphor ring.  
**IF = 1.062**
45. G. Bator, L. Sobczyk, W. Sawka-Dobrowolska, J. Wuttke, A. Pawlukojć, E. Grech,  
**J. Nowicka-Scheibe**  
*Chemical Physics* 410 (2013) 55–65  
Structural, spectroscopic and theoretical studies on 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenantroline  
complex with picric acid  
**IF = 1.896**

Łączna liczba publikacji – **45** (w tym **39** po doktoracie)

Liczba publikacji z listy filadelfijskiej - **44**

Sumaryczny *impact factor* (dane z 2011 roku) **IF = 72.449** (po doktoracie – **IF = 63.886**)

Łączna liczba cytowań (wg bazy Scopus z dnia 19.04.2013) - **329**

Łączna liczba cytowań (bez autocytowań, wg. bazy Scopus z dnia 19.04.2013) - **170**

Indeks Hirscha: (wg bazy Scopus z dnia 19.04. 2013) **h = 11**

Łączna liczba cytowań (wg bazy Web of Knowledge z dnia 19.04. 2013) - **290**

Łączna liczba cytowań (bez autocytowań, wg bazy Web of Knowledge z 19.04. 2013) - **254**

Indeks Hirscha: (wg. bazy Web of Knowledge z dnia 19.04. 2013) **h = 9**

## **Patenty**

Patent PRL Nr 132222 pt.

"Sposób wytwarzania soli 2-(2-arylotioetylo)pirolidyniowych".

11 listopad **1986**

St. Bal, J. Kaszubska, **J. Nowicka**.

## **Zgłoszenia patentowe**

### **J. Nowicka-Scheibe,**

Zgłoszenie patentowe nr P. 397553 pt.

" Kwas *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)-cyklopentanowy z D,L-kamforochinonu i *o*-aminofenoli i sposób regioselektywnej syntezy kwasu *cis*-3-(benzoksazo-2-ilo)-cyklopentanowego z D,L-kamforochinonu i *o*-aminofenoli"

## Udział w konferencjach naukowych

1. E.Grech, Z.Malarski, **J.Nowicka-Scheibe**  
(NHN)<sup>+</sup> and (NHN)<sup>-</sup> hydrogen bonds in the adduct of 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene with N,N'-bis(paratoluenesulphonamido)-2,4,5,7-tetranitronaphthalene.  
Tenth National Conference Molecular Spectroscopy with International Participation  
Blagoevgrad, Bułgaria **29.08 - 3.09.1988**, Program-Abstract P-42.
2. E.Grech, Z.Malarski, **J.Nowicka-Scheibe**  
Wiązanie wodorowe (NHN)<sup>+</sup> i (NHN)<sup>-</sup> w 1:1 addukcie 1,8-bis(dimetylamino) naftalenie z N,N'-1,8-bis(4-toluenesulfonamido)-2,4,5,7-tetranitronaftalenem.  
Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem  
Łódź **14 - 17.09.1988**, Zeszyt B, II-77.
3. T.Głowiak, E.Grech, A.Kowalski, T.Lis, Z.Malarski, **J.Nowicka-Scheibe**, L.Sobczyk  
(NHN)<sup>+</sup> and (NHN)<sup>-</sup> intramolecular hydrogen bonds.  
The Ninth International Workshop "Horizons in hydrogen bond research"  
Holandia, **10 - 15. 09.1989**.
4. B.Brzeziński, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, T.Głowiak, Z.Malarski, L.Sobczyk  
Interaction and proton between 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (DMAN) and 1,8-bis(trifluoroacetamido) naphthalene (TFAN) and 1,8-bis(4-toluenesulphonamido)-2,4,5,7-tetranitronaphthalene (TSATeNN).  
Fast Reactions in Solution Discussion Group  
FRIS - 93, **19 - 23.09.1993**.  
A.Mickiewicz University Poznań.
5. E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, Z.Olejniak, T.Lis, Z.Pawelka, Z.Malarski, L.Sobczyk  
Intramolecular OH...N hydrogen bonding in 8-hydroksy-N,N-dimethyl-1-naphthalamine.  
9th Symposium on Organic Crystal Chemistry  
**23 - 27. 08.1994**. Poznań - Rydzyna, P19, 75.
6. J.Klimkiewicz, L.Stefaniak, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
<sup>13</sup>C i <sup>15</sup>N NMR dwóch gąbek protonowych w roztworze i ciele stałym.  
Instytut Fizyki Jądrowej im. H.Niewodniczańskiego, Kraków,  
Raport Nr 1658/Pl, s. 369  
Materiały 26-go Ogólnopolskiego Seminarium nt. Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego zastosowań.  
**1 - 2.12.1994**, Kraków
7. G.Schroeder, B.Brzeziński, A.Jarczewski, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Kinetyka i mechanizm reakcji przeniesienia protonu od N-H kwasu do 1,2-(alkiloaminometylo)benzenu w acetonitrylu.  
Jubileuszowy Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem  
Warszawa **09.1994**, S-8 Chemia Organiczna, P-95.
8. T.Głowiak, E.Grech, Z.Malarski, **J.Nowicka-Scheibe**, L.Sobczyk  
Intramolecular (NHN)<sup>+</sup> and (NHN)<sup>-</sup> hydrogen bonds in the adduct of 1,8-bis(dimethylamino)-naphthalene with 1,8-diamino-2,4,5,7-tetranitronaphthalene.  
XI International Workshop "Horizons in hydrogen bond research"  
Birstonas, Litwa, **9 - 14.09.1995**. Abstracts 43 - 44.
9. E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, B.Brzeziński, G.Schroeder  
Proton transfer reactions from N-H acid to proton sponges in acetonitrile.  
XI International Workshop "Horizons in hydrogen bond research"  
Birstonas, Litwa, **9 - 14.09.1995**. Abstracts 45.

10. T.Głowiak, E.Grech, Z.Malarski, **J.Nowicka-Scheibe**, L.Sobczyk  
Wewnętrzne wiązania wodorowe (NHN)<sup>+</sup> i (NHN)<sup>-</sup> w addukcie 1,8-bis(dimetyloamino)-naftalenu z 1,8-diamino-2,4,5,7-tetranitronaftalenem.  
Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem  
Lublin **25 - 28.09.1995**, S-7 Krystalochemia, P-19.
11. G.Schroeder, B.Brzeziński, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Kinetyka reakcji przeniesienia protonu pomiędzy 1,8-bis(4-toluenosulfonamido)-2,4,7-trinitronaftalenem a gąbkami protonowymi  
Zjazd Naukowy PTCh i SITPChem  
Lublin **25 - 28.09.1995**, S-9 Chemia Organiczna, P-68.
12. T.Głowiak, E.Grech, T.Lis, **J.Nowicka-Scheibe**, Z.Malarski, W.Sawka-Dobrowolska, L.Sobczyk  
The (NHN)<sup>-</sup> homoconjugated bridges  
*International Conference on Hydrogen Bond*  
Międzyzdroje, **3 - 7.06.1996**
13. J.Klimkiewicz, L.Stefaniak, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Gąbki protonowe - deuterowe efekty izotopowe w świetle <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR.  
Materiały XXIX ogólnopolskiego seminarium na temat magnetycznego rezonansu jądrowego i jego zastosowań 232-235.  
**2 - 3.12.1996**, Instytut Fizyki Jądrowej im. H.Niewodniczańskiego, Kraków, 1996.
14. T.Głowiak, E.Grech, T.Lis, **J.Nowicka-Scheibe**, Z.Malarski, W.Sawka-Dobrowolska, L.Stefaniak, L.Sobczyk  
The (NHN)<sup>-</sup> homoconjugated anions  
*XII th Conference-Workshop, Horizon in Hydrogen Bond Research*  
Niederoblarn - Austria, **21 - 26.09.1997**
15. J.Klimkiewicz, L.Stefaniak, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Proton sponges-deuterium isotopic effects <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR spectra  
*XII th Conference-Workshop, Horizon in Hydrogen Bond Research*  
Niederoblarn - Austria, **21 - 26.09.1997**.
16. K.Woźniak, W.Kołodziejski, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Solid state NMR and X-ray diffraction studies of ionic complex of 1,8-bis(dimetyloamino)naftalene (DMAN) with picrolonic acid  
*XII th Conference-Workshop, Horizon in Hydrogen Bond Research*  
Niederoblarn - Austria, **21 - 26.09.1997**
17. P.E.Hansen, B.Andersen, F.Duus, Z.Rozwadowski, E.Majewski, T.Dziembowska, E.Grech, J.Klimkiewicz, **J.Nowicka-Scheibe**, M.Pietrzak, L.Stefaniak  
Isotope effects on chemical shifts and the theoretical calculations as tools in the study of systems with proton transfer.  
The Annual School on Physical Organic Chemistry "Acid-base properties of organic compounds"  
Przesieka, **1st - 6th of June, 1998**. FL11.
18. J.Klimkiewicz, L.Stefaniak, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Deuterowe efekty izotopowe gąbek protonowych odzwierciedlające się w wartościach przesunięć chemicznych <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C i <sup>1</sup>H  
Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk  
V Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej  
Konstancin-Jeziorna **11 - 14.11.1998**, Chemia Organiczna, P-58.
19. E.Grech, J.Klimkiewicz, **J.Nowicka-Scheibe**, M.Pietrzak, L.Stefaniak, A.F.Pozharskii, V.A.Ozeryanskii, S.Bolvig, J.Abildgaard, P.E.Hansen  
Isotope effects on chemical shifts as a tool in understanding hydrogen bonds

Symposium on "Application of Magnetic Resonance in Chemistry and Related Areas"  
Warszawa, **06.1999**.

20. T.Lis, Z.Olejnik, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, I.Majerz, Z.Malarski, L.Sobczyk  
Proton sponge as a deprotonating agent in crystal engineering. Structure and IR spectra of double-deprotonated 1,5-bis(p-toluenesulphonamido)-2,4,6,8-tetranitronaphthalene.  
XIIIth Conference-Workshop Horizons in Hydrogen Bond Research  
Wrocław-Świeradów-Zdrój  
**September 2 - 9, 1999**, P-47.
21. M.Pietrzak, L.Stefaniak, A.F.Pozharskii, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**, G.A.Webb  
Proton sponge as a deprotonating agent in crystal engineering. Structure and IR spectra of double-deprotonated 1,5-bis(p-toluenesulphonamido)-2,4,6,8-tetranitronaphthalene.  
A<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR investigation of three substituted DMAN's and their monoprotinated salts  
XIIIth Conference-Workshop Horizons in Hydrogen Bond Research  
Wrocław-Świeradów-Zdrój  
**September 2 - 9, 1999**, P-53.
22. **J.Nowicka-Scheibe**, J.Sośnicki  
Sulfonamides as N-H acids  
EUCMOS XXV, XXV European Congress on Molecular Spectroscopy  
Coimbra, Portugal  
**August 27 – 1. September, 2000**, P9.33.
23. I.Majerz, A.Pawlukojć, L.Sobczyk, E.Grech, **J.Nowicka-Scheibe**  
Dimerization of 1,8-diaminonaphthalene. DFT theoretical, infra-red, Raman and inelastic neutron scattering studies  
Horizons in Hydrogen Bond Research XIV Conference- Workshop  
Torino, Italy  
**September 3-7, 2001**, MS3-P11
24. V.A.Ozeryanskii, A.F. Pozharskii, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**,  
W.Sawka- Dobrowolska, A.J. Bieńko, Z. Latajka, L.Sobczyk,  
Low barrier hydrogen bond in protonated 2,7-dibromo-1,8- bis(dimethylamino)naphthalene.  
„Structure and mechanism in organic chemistry”  
16 th IUPAC Conference on Physical-Organic Chemistry  
University of California, San Diego (UCSD), La Jolla, California  
**4-9 August 2002**, PA24
25. A. Pawlukojć, I Natkaniec, **J.Nowicka-Scheibe**, E. Grech, L. Sobczyk;  
Inelastic neutron scattering ( INS ) studies on 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone ( DHBQ ).  
„Structure and mechanism in organic chemistry”  
16 th IUPAC Conference on Physical-Organic Chemistry  
University of California, San Diego (UCSD), La Jolla, California  
**4-9 August 2002**, PA25
26. A. Pawlukojć, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J.Nowicka-Scheibe**;  
Bifurcated hydrogen bonds in solid 2,5-dihydroxy – and 2,5-dihydroxy-3,6-dichloro- 1,4-  
benzoquinone.  
XV th International Conference on Horizons in Hydrogen Bond Research,  
Berlin, Freie Universitaet,  
**September, 16-21, 2003**, 4P11
27. W. Sawka-Dobrowolska, H. Ptasiewicz-Bąk, A. Pawlukojć, L. Sobczyk, E. Grech,  
**J.Nowicka-Scheibe**;  
Struktura kompleksu heksametylobenzenu (HMB) z tetracyanochinodimetanem (TCNQ).  
XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy molekularne”,  
Częstochowa – Złoty Potok, **21-25 września 2004**

28. W. Sawka-Dobrowolska, A. Pawlukojć, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**;  
Struktura i właściwości dynamiczne kryształów kompleksu kwasu chloranilowego z  
tetrametylopirazyną  
XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy molekularne”,  
Częstochowa – Złoty Potok,  
**21-25 września 2004**
29. A. Pawlukojć, I. Natkaniec, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech,  
**J. Nowicka-Scheibe**;  
Low frequency internal modes of 1,2,4,5- tetramethylbenzene, tetramethylpyrazine and tetramethyl-  
1,4- benzoquinone  
VIIIth International Conference on Molecular Spectroscopy,  
Wrocław – Łądek Zdrój, **13-18. września 2005** , P-66,
30. **J. Nowicka-Scheibe**, J.G. Sośnicki, W. Sawka-Dobrowolska  
Synteza nowych propellanów, materiałów potencjalnie optycznie nieliniowych  
XLIX Zjazd PTChem. i SITPChem. Gdańsk, **18-22 wrzesień 2006**, S2-P49
31. W. Sawka-Dobrowolska, **J. Nowicka-Scheibe**, G. Bator, M. Prager, A. Pawlukojć , E. Grech,  
L. Sobczyk,  
Strukturalne i spektroskopowe badania kompleksów molekularnych tetrametylopirazyny,  
XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006,  
Smardzewice, **19-23 wrzesień 2006**.
32. M. Pietrzak, E. Grech, **J. Nowicka-Scheibe**, P.E. Hansen,  
Deuterium isotope effects on  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of two adducts containing  
N-H...N hydrogen bridges.  
IV Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences  
Warszawa , **wrzesień 2008**
33. **Joanna Nowicka-Scheibe**, Wojciech, Schilf, Wanda Sawka-Dobrowolska, Jacek G. Sośnicki  
Synthesis of cis-3-(benzoxazol-2-yl)-cyclopentanecarboxylic acid from D,L-camphorquinone  
and o-aminophenols via oxidative ring opening. study of the reaction pathway by NMR spectroscopy  
VI Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences  
**22-24 September 2010**, Warsaw, Poland, P-36.
34. **Joanna Nowicka-Scheibe**, Jacek G. Sośnicki  
Regioselektywna synteza pochodnych kwasu cis-3-(benzoksazo-2-ilo)- cyklopentanowego z D,L-  
kamforochinonu i o-aminofenoli.  
„Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”  
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem  
**Łódź – 19 listopada 2010r., P-10**.
35. **Joanna Nowicka-Scheibe**, Jacek G. Sośnicki  
Kwas cis-3-(benzoksazo-2-ilo)-cyklopentanowy – niespodziewany produkt kondensacji  
kamforochinonu i pochodnych o-aminofenolu.  
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej (IX OSCO)  
**Warszawa, 6-9 kwietnia 2011 roku, P-10**
36. Jacek G. Sośnicki, Łukasz Struk, **Joanna Nowicka-Scheibe**  
Synthesis of aryl-functionalized 3,6,9,9a-tetrahydroquinolizin-4-ones from 5-bromo-2-  
methoxypyridine by using lithium magnesates(1-) as key reagents.  
XXV International Conference on Organometallic Chemistry(XXV ICOMC),  
Lisbon, Portugal, September 2-7, 2012, **PB.65**
37. Jacek G. Sośnicki, Łukasz Struk, **Joanna Nowicka-Scheibe**  
Synthesis of aryl-functionalized 3,4-dihydropyrimidine-2(1H)-thiones by the addition of aryllithiums  
to pyrimidine-2(1H)-thiones.  
XXV International Conference on Organometallic Chemistry(XXV ICOMC),  
Lisbon, Portugal, September 2-7, 2012, **PA.62**

## Udział w projektach badawczych

### Uczestnictwo w grantach KBN

1. "Teoretyczne i eksperymentalne badania kształtu potencjału w wiązaniach wodorowych o niskich barierach" - 3T09A03416  
1.01.1999 - 31.12.2001  
(wykonawca)
2. Grant KBN Nr 4T09A05125 na lata 2003-2006.  
„Wpływ oddziaływania „charge-transfer”(CT) na dynamikę grup CH<sub>3</sub>”  
(wykonawca)
3. Grant KBN Nr N N204 249734 na lata 2008-2010  
„Zastosowanie metod rozpraszania neutronów do badania kompleksów z silnymi wiązaniami wodorowymi i z przenoszeniem ładunku”  
(wykonawca)
4. "Synteza oraz badania aktywności przeciwnowotworowej nowych, potencjalnie bioizosterycznych pochodnych pirymidyno-2-tionu i pirydyno-2-tionu"  
National Science Center (N N204 219640) - kwiecień 2011 - kwiecień 2013  
(wykonawca)

### Granty międzynarodowe.

1. Program o współpracy:  
Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych, Dubna, Rosja – Polska, rok 2001-2002.
2. Program o współpracy: Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych, Dubna, Rosja – Polska rok 2001-2003 (przedłużenie i rozszerzenie grantu).
3. Program o współpracy: Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych, Dubna, Rosja – Polska, rok 2004-2005.  
Grant w ramach współpracy ze Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych w Dubnej, Rosja (**temat 07-4-1031-99.2003**).  
„Badania struktury i dynamiki kompleksów z przenoszeniem ładunku (EDA).  
Umowa przedłużona na rok 2005 pt. „Badania neutronowe struktury i dynamiki faz skondensowanych.”
4. Międzynarodowy grant pomiarowy,  
Technische Universität München, Forschungs-Neutronenquelle,  
Heinz Maier-Leibnitz FRM-II 85747 Garching,  
Monachium, (FRM-II, proposal no. 646)

“The crystal structure of tetramethylpyrzin:squaric acid (TMP:SA) with emphasis to the hydrogen atoms”

2007.02.09 to 2007.02.18

Efektom współpracy jest raport unijny, tzw. **EU-Report-NM13, proposal 646**

### **Nagrody i wyróżnienia za działalność naukowo-badawczą**

1. Nagroda indywidualna III stopnia Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za osiągnięcia naukowe w roku 2003.
2. Nagroda indywidualna III stopnia Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za osiągnięcia naukowe w roku 2010.
3. Nagroda indywidualna III stopnia Rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie za osiągnięcia naukowe w roku 2011.
4. Medal Złoty za Długoletnią Służbę (leg. nr 345-2012-55) - postanowienie z dnia 31 sierpnia 2012r.

### **Staż zagraniczne**

1. 31.08.1980 - 30.09.1980  
Chemiczno - Technologiczny Rosyjski Uniwersytet im. D.I. Mendelejewa.  
Moskwa, Rosja

Staż w ramach grantów pomiarowych:

1. 01.12.2002 - 14.12.2002  
Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Rosja.
2. 13.03.2005 - 27.03.2005  
Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Rosja.
3. 09.02.2007 - 18.02. 2007  
Technische Universitaet Muenchen, Forschungs-Neutronenquelle,  
Heinz Maier-Leibnitz FRM-II 85747 Garching, Monachium, Niemcy

### **DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA**

#### **Prowadzone zajęcia dydaktyczne dla studentów Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie**

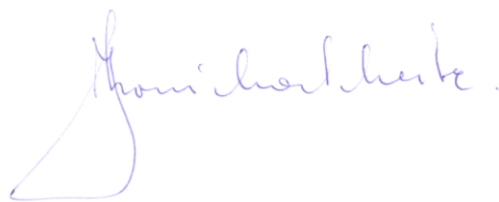
- Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej (II rok studiów stacjonarnych I stopnia dla specjalności: Technologia Chemiczna, Inżynieria Chemiczna, Ochrona Środowiska i Nanotechnologia).
- Ćwiczenia audytoryjne z chemii organicznej (II rok studiów stacjonarnych I stopnia dla specjalności: Technologia Chemiczna, Inżynieria Chemiczna, Ochrona Środowiska i Nanotechnologia).

- Wykłady z chemii organicznej (II rok studiów stacjonarnych I stopnia dla specjalności Ochrona Środowiska).

## DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

- Członek komitetu organizacyjnego konferencji naukowych:
  - International Conference "Hydrogen bond" - Szczecin, Międzyzdroje, 3-7 June 1996r.
  - Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem - "Nowe kierunki w syntezie organicznej" - Szczecin, 7 październik 1994r.
- Członek PTChem i SITPChem
- Członek Zarządu Oddziału Szczecińskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego
- Udział w prowadzenie zajęć promocyjnych dla uczniów szkół średnich w ramach promocji Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, a później, Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
- Udział w prowadzenie zajęć na Podyplomowym Studium dla Nauczycieli w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki
- Prowadzenie zajęć audytoryjnych z chemii organicznej, finansowanych z środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Program Operacyjny Kapitał Ludzki, jako projekt "Innowacyjny inżynier - chemia dla gospodarki i środowiska regionu zachodniopomorskiego" (Projekt nr POKL-04.01.02-00-237/12).

Szczecin 23.04.2013

 Antoni Chochura