



Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

*Wpływ zahamowania E/Z-izomeryzacji enamin typu push-pull,
pochodnych pirolopirazyn, na właściwości spektralne
roztworów i agregatów w ciele stałym*

Autoreferat

Katarzyna Ostrowska

Kraków, grudzień 2017

Spis treści

1. **Informacje o procesie edukacji i zatrudnieniu**
2. **Osiągnięcia naukowe będące podstawą habilitacji**
 - 2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego
 - 2.2. Lista publikacji składających się na osiągnięcie naukowe
 - 2.3. Omówienie osiągnięcia naukowego
 - 2.3.1. Wprowadzenie
 - 2.3.2. Badania własne
 - 2.3.2.1. Synteza push-pull enamin oraz 5,6,10b-triazaacefenantrylenu
 - 2.3.2.2. Badania Izomeryzacji *E/Z*
 - 2.3.2.3. Zahamowanie izomeryzacji *E/Z*.
 - 2.3.2.3.1. Właściwości spektralne roztworów enamin i monokryształów (*rac*)-**10a** oraz (*pS/pR*)-**10a**
 - 2.3.2.3.2. Zastosowanie push-pull enamin jako fluorescencyjnych sensorów jonów Zn(II), Cd(II) oraz In(III).
 - 2.3.2.3.3. Zbadanie wpływu długości łącznika pomiędzy grupą enaminową i 2-pirydylową na selektywność rozpoznawania jonów cynku względem jonów kadmu.
 - 2.3.2.3.4. Analiza właściwości fluorescencyjne kompleksów w fazie krystalicznej
 - 2.3.3. Podsumowanie
 - 2.3.4. Literatura cytowana
3. **Wykaz dorobku naukowego nie wchodzącego w skład osiągnięcia naukowego będącego podstawą habilitacji**
 - 3.1. Lista publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora
 - 3.2. Lista publikacji po uzyskaniu stopnia doktora
 - 3.3. Pozostałe publikacje
 - 3.4. Rozdziały w Pracach Zbiorowych
4. **Inne osiągnięcia naukowe**
 - 4.1. Granty
 - 4.1.1 Granty KBN
 - 4.1.2 Granty Uczelniane finansowane z Rezerwy Badań Centralnych
 - 4.1.3 Przygotowanie wniosków o finansowanie projektów badawczych z zakresu badań podstawowych OPUS
 - 4.2. Udział w Zjazdach 1989-2017 – abstrakty w materiałach konferencyjnych
 - 4.3. Recenzje artykułów w czasopiśmie międzynarodowych
 - 4.4. Współpraca naukowa
5. **Działalność dydaktyczna**
 - 5.1. Promotorstwo prac magisterskich, kierunek Chemia
 - 5.2. Propozycja tematu i opieka nad pracami magisterskimi, kierunek Chemia
 - 5.3. Promotorstwo prac licencjackich, kierunek Chemia
 - 5.4. Propozycja tematu i opieka nad pracami licencjackimi, kierunek Chemia
 - 5.5. Promotorstwo prac licencjackich, kierunek Ochrona Środowiska
 - 5.6. Promotorstwo mini projektów badawczych, kierunek Chemia
 - 5.7. Promotorstwo prac doktorskich
 - 5.8. Kursy akademickie
 - 5.9. Inne aspekty działalności dydaktycznej
6. **Działalność organizacyjna**
7. **Podsumowanie dorobku naukowego**

1. Informacje o procesie edukacji i zatrudnieniu

Edukacja i Zatrudnienie

1979 - 1981	Studia na kierunku: Chemia, Akademia Górniczo-Hutnicza, Instytut Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów
1982 - 1985	Studia Magisterskie na kierunku: Chemia, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ukończone z oceną bardzo dobrą Praca magisterska: UJ, Wydział Chemii, czerwiec 1985. Promotor: prof. dr hab. Wanda Żankowska-Jasińska
1985 - 1.03.1987 1.02.1988 - 1990	Studia Doktoranckie, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
1992	Stopień Doktora Nauk Chemicznych (praca otrzymała nagrodę Rektora Uniwersytetu Jagiellońskiego w 1993 roku). Tytuł pracy: "3-Benzoylo-2,4,5-pirolidynotrion jako synton skondensowanych układów heterocyklicznych" Promotor: prof. dr hab. Wanda Żankowska-Jasińska
1990 - 2009	Asystent, Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, Wydział Chemii
Od 2009 do chwili obecnej	Adiunkt, Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, Wydział Chemii

2. Osiągnięcia naukowe będące podstawą habilitacji

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

"Wpływ zahamowania E/Z-izomeryzacji enamin typu push-pull, pochodnych pirolpirazyn, na właściwości spektralne roztworów i agregatów w ciele stałym"

2.2. Lista publikacji składających się na osiągnięcie naukowe

L.p.	Artykuł	IF
1.	Katarzyna Ostrowska , Marek Żylewski, Krzysztof Walocha 'Synthesis and NMR Structural Assignment of 3-Benzoyl-pyrrolo[2,3-b]quinoxaline-2(4H)-one' <i>Heterocycles</i> , 2002, 57,(8) 1413-1421. Mój wkład (95%) w powstanie tej pracy polegał na: <ul style="list-style-type: none">określeniu celu naukowego,zaplanowaniu badań,koncepcji publikacji,udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,wykonaniu syntez substratów i produktów,wydzieleniu i oczyszczeniu finalnych produktów,określeniu struktury finalnych produktów,interpretacji i opracowaniu wyników,napisaniu publikacji,przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,korespondencji z edytorem czasopisma.	IF ₂₀₁₆ 0,805
2.	Krzysztof Jamroży, Katarzyna Szymoniak, Katarzyna Ostrowska 'The Regioselective Synthesis of 2H-pyrido[2,3-b]pyrrolo[2,3-e]pyrazin-2-one' <i>Heterocycles</i> , 2008, 75, 2275-2282.	IF ₂₀₁₆ 0,805

Mój wkład (80%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu wszystkich prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntezy nowych pochodnych pirydopirrolpirazyn,
- wydzieleniu i oczyszczeniu finalnych produktów,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

3. [Katarzyna Ostrowska*](#), Katarzyna Szymoniak, Magdalena Szczurek, Krzysztof Jamroży, Maria Rąpała-Kozik **IF₂₀₁₆ 2,651**
'Efficient regioselective heterocyclisation leading to fluorescent fused pyrazine derivatives'
Tetrahedron, **2011**, *67*, 5219-5227.

Mój wkład (70%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntez dziesięciu pochodnych,
- wyizolowaniu i oczyszczeniu związków,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

4. [Katarzyna Ostrowska*](#), Edyta Piegza, Maria Rąpała-Kozik, Katarzyna Stadnicka **IF₂₀₁₆ 2,834**
'Efficient N-Alkyl enamination of 3-(Thiobenzoyl)pyrrolo[2,3-b]quinoxalin-2-one, E/Z Isomerisation of the Reaction Products and Potential Fluorescent Sensor for Zinc(II) Ion'
Eur. J. Org. Chem. **2012**, *19*, 3636-3646.

Mój wkład (80%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntez wszystkich związków z wyjątkiem jednego,
- wyizolowaniu i oczyszczeniu związków,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- otrzymaniu monokryształów do analizy rentgenostrukturalnej,
- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych liganda w obecności jonów metali w acetonitrylu,
- wyznaczeniu stałej dysocjacji kompleksu 6a-Zn,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

5. [Katarzyna Ostrowska*](#), Alicja Kaźmierska, Maria Rąpała-Kozik, Justyna Kalinowska-Tłuścik **IF₂₀₁₆ 3,269**
'Ratiometrik fluorescent Zn²⁺ and In²⁺ receptors of fused pyrazine with an aminopropanol chain in acetonitrile'
New J. Chem., **2014**, *38*, 213-226.

Mój wkład (80%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntez wszystkich związków z wyjątkiem jednego,
- wyizolowaniu i oczyszczeniu związków,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- otrzymaniu monokryształów do analizy rentgenostrukturalnej,
- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych ligandów w obecności jonów metali w acetonitrylu,
- monitorowaniu postępu rozpoznawania jonów cynku i indu metodami miareczkowania absorpcyjometrycznego, fluorescencyjnego oraz protonowego rezonansu jądrowego,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

6. [Katarzyna Ostrowska*](#), Łukasz Dudek, Jarosław Grolík, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka **IF₂₀₁₆ 3,474**
'*Pyrrolo[2,3-b]quinoxaline with 2-(2-aminoethyl)pyridine chain highly selective fluorescent receptor for Zn²⁺ exhibiting a dual fluorescence and AIEE in crystalline state*'
CrystEngComm, **2015**, *17*, 498-502.

Mój wkład (65%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu wszystkich prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntez liganda i kompleksu,
- wyizolowaniu i oczyszczeniu związków,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- otrzymaniu monokryształów do analizy rentgenostrukturalnej,
- wykonaniu widm fluorescencyjnych faz krystalicznych liganda i kompleksu,
- wykonaniu widm UV-vis liganda i kompleksu w różnych rozpuszczalnikach,
- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych liganda w obecności jonów metali w acetonitrylu,
- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych liganda w obecności różnych soli jonów cynku w acetonitrylu,
- monitorowaniu postępu rozpoznawania jonów cynku metodami miareczkowania absorpcyjometrycznego, fluorescencyjnego oraz protonowego rezonansu jądrowego,
- określeniu konfiguracji absolutnej pR i pS liganda,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

7. [Katarzyna Ostrowska*](#), Bogdan Musielak, Edward Szneler, Łukasz Dudek, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka **IF₂₀₁₆ 4,857**
'*Chelate Ring Size Effect as a Factor of Selective Fluorescent Recognition of Zn Ions by Pyrrolo[2,3-b]quinoxaline with a Substituted 2-Pyridyl Group Receptor*'
Inorg. Chem., **2015**, *54*, 8423-8435.

Mój wkład (75%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntez liganda i kompleksu,
- wyizolowaniu i oczyszczeniu związków,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- otrzymaniu monokryształów izomeru E i Z,
- wykonaniu widm UV-vis liganda i kompleksu w różnych rozpuszczalnikach,

- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych liganda w obecności jonów metali w acetonitrylu,
- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych liganda w obecności różnych soli jonów cynku w acetonitrylu,
- monitorowanie postępu rozpoznawania jonów cynku metodami miareczkowania absorpcyjometrycznego, fluorescencyjnego oraz protonowego rezonansu jądrowego,
- wyznaczeniu stałych asocjacji kompleksów stosując program *ReactLab Equilibria*,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

8. [Katarzyna Ostrowska*](#), Karol Dudek, Bogdan Musielak IF₂₀₁₆ 0,805
 'Synthesis of the new heterocyclic system 5,6,10b-triazacephenanthrylene, a nitrogen analogue of Aristolactams'
Heterocycles, 2016, 92(7) 1307-1312.

Mój wkład (95%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,
- wykonaniu syntez substratów i produktów,
- wydzieleniu i oczyszczeniu finalnych produktów,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

9. [Katarzyna Ostrowska*](#), Katarzyna Stadnicka, Marlena Gryl, Bogdan Musielak, Łukasz J. Witek, Oliwia Bocheńska IF₂₀₁₆ 1,926
 'Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Luminescent Zinc and Cadmium Complexes Containing 2-Pyridyl-Substituted Pyrrolo[2,3-b]quinoxaline'
Polyhedron, 2017, 32(3) 187-192.

Mój wkład (75%) w powstanie tej pracy polegał na:

- określeniu celu naukowego,
- zaplanowaniu badań,
- koncepcji publikacji,
- udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych,
- przeprowadzeniu syntez liganda i kompleksów,
- wyizolowaniu i oczyszczeniu związków,
- określeniu struktury finalnych produktów,
- otrzymaniu monokryształów kompleksów,
- wykonaniu widm fluorescencyjnych faz krystalicznych kompleksów,
- wykonaniu widm UV-vis i fluorescencyjnych liganda i kompleksów w acetonitrylu
- interpretacji i opracowaniu wyników,
- napisaniu publikacji,
- redagowaniu wersji końcowej publikacji,
- przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów,
- korespondencji z edytorem czasopisma.

* Autor korespondencyjny

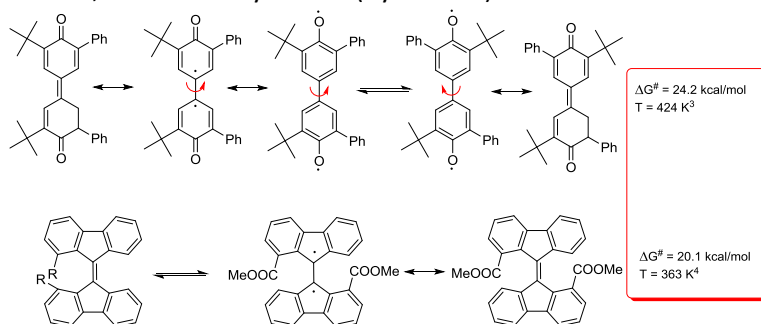
IF_{suma} = 20,621

2.3. Omówienie osiągnięcia naukowego

2.3.1. Wprowadzenie

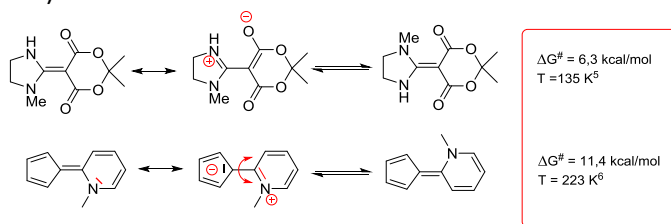
Bariery termiczne *E/Z*- rotacji /izomeryzacji¹ wokół wiązania podwójnego, utworzonego pomiędzy atomami węgla pochodnych etenu, są wysokie, rzędu 65 kcal/mol (723 K) dla 1,2-dideuteroetenu² czy 57,9 kcal/mol (723 K) dla but-2-enu.³ Obniżenie bariery rotacji jest możliwe dzięki utworzeniu dirodnikowych^{3,4} lub zwitterjonowych^{4,5,6} stanów przejściowych, stabilizujących stan przejściowy

rotacji. Typowymi przykładami tworzenia dirodnikowych form przejściowych są pochodne 2,4-difenylochinonu³ lub 9,9'-bisfluorenylidenu⁴ (Rysunek 1).



Rysunek 1. Mechanizm E/Z-izomerizacji zachodzący poprzez dirodnikowy stan przejściowy.

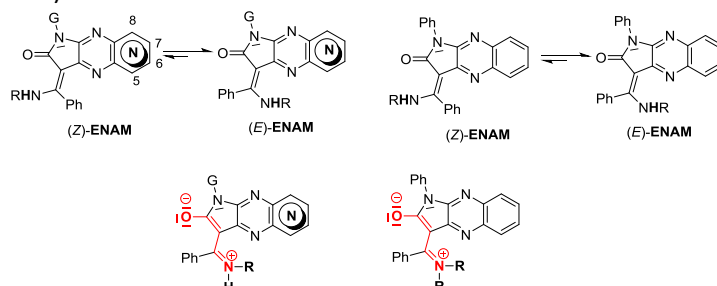
Podstawienie atomów węgla grupami elektrono-akceptorowymi oraz elektrono-donorowymi powoduje polaryzację wiązania podwójnego w wyniku delokalizacji pary elektronowej w kierunku grupy wyciągającej elektrony. Wiązanie podwójne w utworzonym zwitterjonie⁵ posiada częściowy charakter wiązania pojedynczego umożliwiając rotację/izomerizację. Związki zawierające sprzężone z wiązaniem podwójnym grupy elektrono-donorowe i elektrono-akceptorowe nazywane są związkami typu push-pull. Oprócz efektu mezomerycznego i indukcyjnego wpływ na niską wartość bariery rotacji może mieć również możliwość utworzenia mezojonowych stanów przejściowych, w których przesunięcie pary elektronowej z egzocyklicznego wiązania podwójnego w stronę antyaromatycznego układu cyklicznego⁷ generuje układ aromatyczny z sześcioma zdelokalizowanymi elektronami π (Rysunek 2).



Rysunek 2. Mechanizm izomerizacji zachodzący poprzez zwitterjonowy stan przejściowy.

Elektronowym efektem push-pull tłumaczy się obniżenie termicznych barier interkonwersji E/Z oraz helikalnej inwersji konfiguracji w zatłoczonych sterycznie alkenach - wirnikach molekularnych.⁸ Obecność grup elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych w sprzężonym układzie π -elektronowym generuje moment dipolowy implikując szereg właściwości spektralnych związków push-pull w roztworze i fazie krystalicznej.⁹⁻¹⁰

Otrzymane przeze mnie push-pull enaminy pochodnych 3-aminofenylometrylideno-1,3-dihydro-2H-1-fenylopirolo[2,3-b]chinoksalin^{H4,H6-H8} i ich azotowe analogi^{H6} posiadają egzocykliczne wiązanie podwójne w pozycji 3 układu heterocyklicznego. Grupą elektrono-donorową jest grupa aminowa ugrupowania enaminy, natomiast grupą elektrono-akceptorową jest amidowa grupa karbonylowa (Rysunek 4).



Rysunek 4. (E/Z) izomerizacja push-pull enaminy pochodnych pirolo[2,3-b]chinoksalin i ich azotowe analogi.

Związki występują w postaci mieszaniny dwóch *E/Z* diastereoizomerów w roztworze, przy czym równowaga przesunięta jest w stronę tworzenia izomeru *E*. Założyłam, że izomeryzacja zachodzi z utworzeniem zwitterjonowego stanu przejściowego z dodatnim ładunkiem zlokalizowanym na enaminowym atomie azotu grupy aminowej oraz ładunkiem ujemnym na atomie tlenu grupy karbonylowej. W stanie przejściowym skondensowane systemy heterocykliczne: pirolo[2,3-*b*]chinoksalina oraz jej azotowe analogi, zostają wzbogacone o dodatkową parę elektronów π tworząc heteroaromatyczne (zgodnie z regułą Hückla) 14 elektronowe układy zdelokalizowanych elektronów π (**Rysunek 4**).

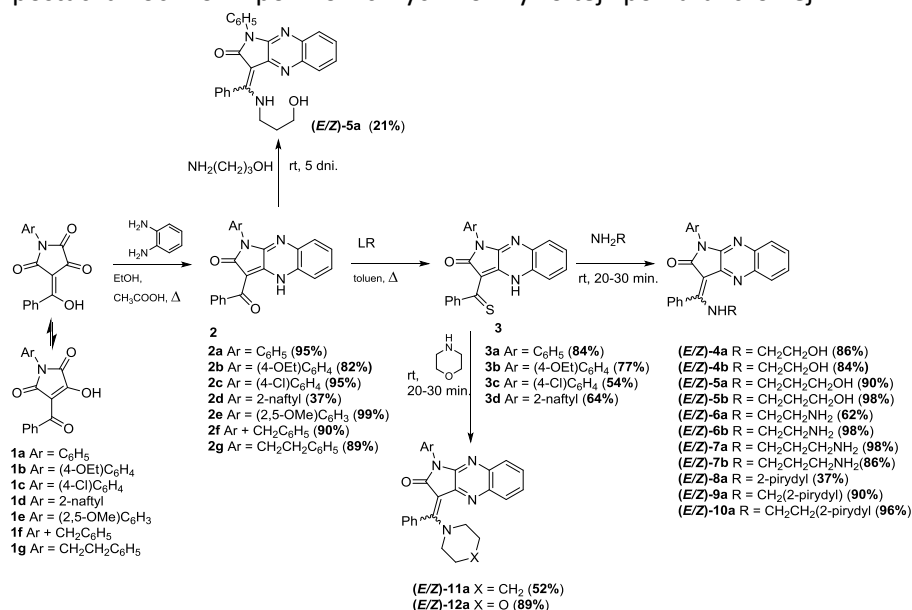
Celem badawczym pracy habilitacyjnej jest synteza i zbadanie wpływu izomeryzacji *E/Z* push-pull enamin oraz wpływu zahamowania izomeryzacji na właściwości spektralne otrzymanych pochodnych układów heterocyklicznych. Zahamowanie *E/Z* - interkonwersji jest realizowane poprzez:

- utworzenie połączeń koordynacyjnych z jonami cynku(II), kadmu(III) i indu(III),
- otrzymanie agregatów krystalicznych ligandów i kompleksów.

2.3.2. Badania własne

2.3.2.1. Synteza push-pull enamin oraz 5,6,10*b*-triazacefenantrylenu

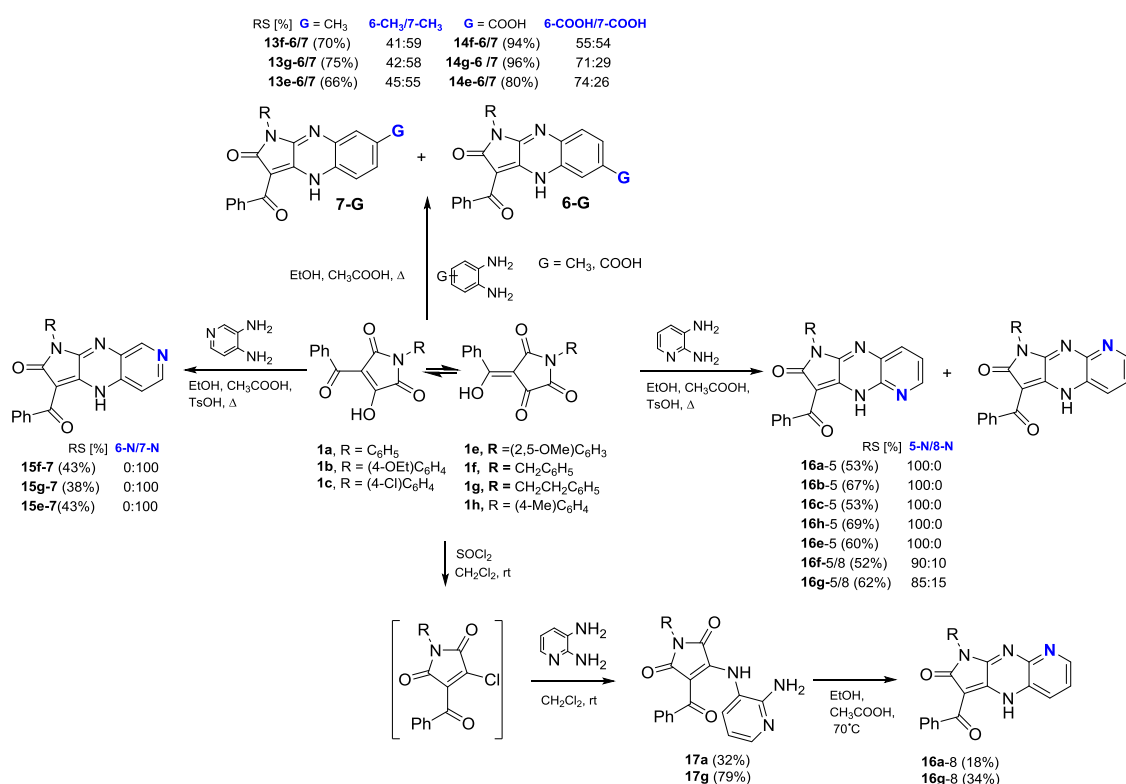
Metoda otrzymywania enamin oparta jest na trzyletowej syntezie wychodzącej od reakcji kondensacji pochodnych 4-fenylhydroksymetylideniopirolidyno-2,3,5-trionu **1** z *ortho*-fenylenodiaminą,^{H1} a następnie reakcji selektywnego siarkowania benzoilowej grupy karbonylowej pirolo[2,3-*b*]chinoksalin-2-onu **2**. Ostatnim etapem jest *N*-alkilo lub *N*-arylo enaminowanie 3-tiobenzoilopirolo[2,3-*b*]chinoksalin-2-onu **3**^{H4} (Schemat 1). Pochodne benzoilowe pirolochinoxalin występują w postaci dwóch form polimorficznych: formy żółtej i pomarańczowej.^{H1}



Schemat 1. Metoda syntezy push-pull enamin pochodnych pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny.

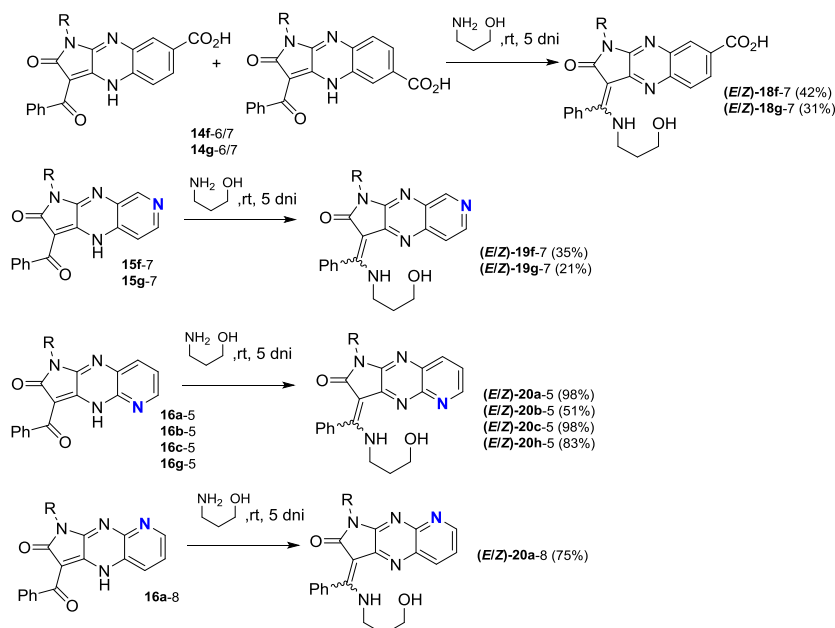
Siarkowanie karbonylowych pochodnych **2a-2d** przeprowadzałam w toluenie stosując standardowo odczynnik Lawessona. Synteza enamin oparta jest na prostym zabiegu wykorzystującym aminę jako reagenta i rozpuszczalnik w reakcji enaminowania benzoilowych **2** lub tiobenzoilowych **3** pochodnych pirolo[2,3-*b*]chinoksaliny. Pierwsze próby zastosowania tioketonu **3a** wykazały skrócenie czasu reakcji z pięciu dni do 30 minut dla związku **5a** oraz wzrostu wydajności z 21 % do 86% (**Schemat 1**) w stosunku do zastosowania jako reagenta tlenowego analogu **2a**. Wydzielający się w trakcie reakcji kondensacji gazowy siarkowódor wyłapywany jest przez nadmiar aminy przesuwając równowagę reakcji w stronę tworzenia produktu. Stosując taką procedurę otrzymałam szereg enamin drugo- **4-10** i trzeciorzędowych **11,12** z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami.

Kontynuując pracę nad wykorzystaniem opracowanej przeze mnie metody syntezy postanowiłam wprowadzić do układu pirolochinoksaliny grupy elektrono-donorowe i elektrono-akceptorowe. W tym celu przeprowadziłam modyfikację drugiego etapu procedury otrzymywania push-pull enamin zastępując ortofenylenodiaminę 3,4-diaminotoluenem oraz kwasem 3,4-diaminobenzoesowym.^{H3} Zastosowanie standardowych warunków syntezy prowadziły do otrzymania mieszaniny regioizomerów podstawionych w pozycjach: 6 i 7 układu heterocyklicznego w stosunku 41:59 oraz 55:45 dla pochodnej benzylowej pirolidynotrienu **1f** (Schemat 2). Zmiany warunków reakcji oraz metody otrzymywania nie zmieniły znacząco regioselektywności konwersji. Obecność metylowej grupy elektrono-donorowej i karboksylowej grupy elektrono-akceptorowej wpływa na zmianę regioselektywności procesu. Dopiero na etapie enaminowania mieszanin 3-benzoilowych 6-,7-karboksylowych pochodnych **14f-6/7** oraz **14g-6/7** wyizolowałam wyłącznie regioizomery podstawione w pozycji 7^{H5} (Schemat 3).



Schemat 2. Metoda syntezy pochodnych benzoilo-pirydopyrrolipirazyn.

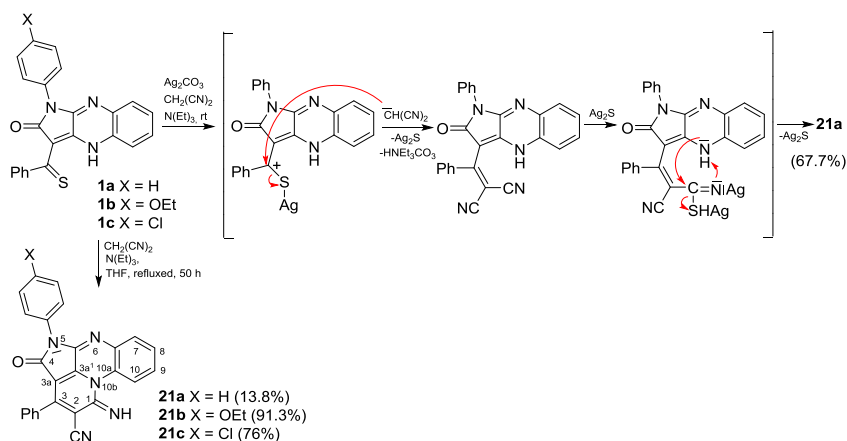
Pochodne pyrido[2,3-*b*]pirolo[2,3-*e*]pirazyn^{H2,H3} **16-8** oraz pyrido[3,4-*b*]pirolo[3,2-*e*]pirazyn^{H3} **15-7** otrzymałam przeprowadzając reakcje regioselektywnej heterocyklizacji z 2,3-diamino- oraz 3,4-diaminopirydynami z α -dikarbonyłowymi pochodnymi **1a-c**, **1e-h**. W syntezie regioizomeru pyrido[2,3-*b*]pirolo[3,2-*e*]pirazyny wykorzystałam opisaną w literaturze tautomerię keto-enolową pirolidynotrienu zachodzącą z tworzeniem endoenolu¹¹ w chlorku metylenu oraz różnicę zasadowości grup aminowych w 2,3-diaminopirydynie. 3-Benzoilowe pochodne poddałam następnie reakcji enaminowania z 3-aminopropanolem (Schemat 3).



Schemat 3. Metoda syntezy push-pull enamin pochodnych pirydopirrolipirazyń.

Identyfikacji otrzymanych regioizomerów z atomem azotu w pozycjach 5 i 8 układu pirydopirrolipirazyń dokonałam na podstawie analizy widm 2D NMR związków **15g-7**^{H3} oraz **16g-8**.^{H3} Ostateczne potwierdzenie trafności przypisania sygnałów dostarczyła korelacja analiz rentgenostrukturalnych otrzymanych monokryształów związków **20a-5** oraz **19f-7**^{H5} z analizą widm ¹H NMR regioizomerów.

W następnym etapie moich badań skupiłam się na próbach zahamowania izomeryzacji *E/Z* poprzez skonstruowanie szkieletu heterocyklicznego 2,5,6,10b-tetraaza-1-boraacephenan-thrylen-4(5H)-onu. Przeprowadzone próby cyklizacji drugorzędowej push-pull enaminy z eteratem trifloroboru potwierdziły tworzenie fluorescencyjnego produktu reakcji, który ulegał rozkładowi. W następnym etapie pracy planuję powtórzyć syntezy z pierwszorzędową enaminą, 3-(aminofenylometylideno)-pirolo[2,3-b]chinoksaliną.



Schemat 4. Synteza nowego systemu heterocyklicznego 5,6,10b-triazaacefenantrylenu **21**.

Sukcesem zakończyły się próby otrzymania nowego układu heterocyklicznego 5,6,10b-triazaacefenantrylenu^{H8} **21**, azotowego analogu naturalnie występującego alkaloidu arystolaktamu. W tym celu przeprowadziłam reakcję kondensacji tio-Knoevenagla, tiobenzoilowych pochodnych pirolochinoksaliny z karboanionem generowanym w obecności trietyloaminy z malononitrylu. Zastosowanie węgla srebra, jako katalizatora ułatwiającego rozerwanie wiązania podwójnego C-S,

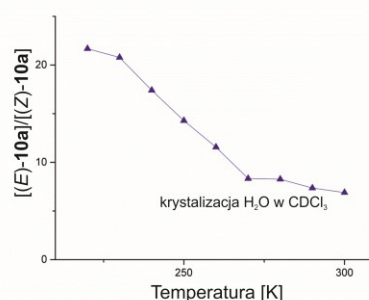
umożliwiło przeprowadzenie reakcji w temperaturze pokojowej, zwiększyło wydajność z 13,8% do 67,7% oraz skróciło czas z 50 do 24 godzin.

2.3.2.2. Badania izomeryzacji *E/Z*

Widma ^1H NMR otrzymanych push-pull enamin wykazały, że ligandy występują w równowadze dwóch form *E* i *Z* w roztworze z przewagą izomeru *E*. Świadczy o tym obecność dwóch zestawów sygnałów o różnej populacji. Populacja sygnałów zależy od polarności rozpuszczalnika. Polarny rozpuszczalnik taki jak DMSO- d_6 stabilizuje zwitterjonowy stan przejściowy, obniżając barierę rotacji. W mniej polarnym rozpuszczalniku CDCl_3 równowaga przesunęta jest w stronę izomeru *E* (Tabela 1). Badania temperaturowe ^1H NMR przeprowadzone w zakresie 220 - 300 K CDCl_3 pokazały wzrost populacji izomeru wyżej energetycznego wraz ze wzrostem temperatury^{H6,S6} (Rysunek 5).

Tabela 1. Równowagi (*E/Z*) dla wybranych pochodnych push-pull enamin.

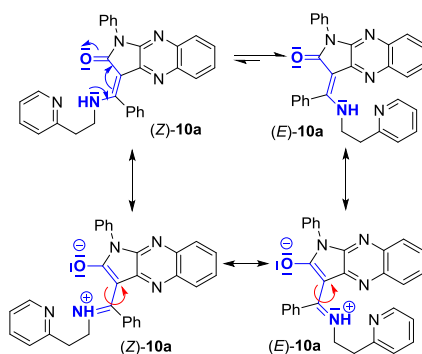
Enamina	<i>E/Z</i> (CDCl_3)	<i>E/Z</i> (CD_3CN)	<i>E/Z</i> (DMSO- d_6)
4a ^{H4}	2,3 : 1		3 : 1
4b ^{H4}	3,2 : 1		2,6 : 1
10a ^{H7}	5,15 : 1	4,13 : 1	4,07 : 1
11a ^{H4}	1 : 1		
20a-5 ^{H5}	10 : 1	2,6 : 1	2,7 : 1
20a-8 ^{H5}	2 : 1		1,9 : 1



Rysunek 5. Zależność stosunku stężeń [(*E*)-10a]/[(*Z*)-10a] od temperatury wyznaczona po rozpuszczeniu w CDCl_3 optycznie czynnych monokryształów (*pR/pS*)-10a^{H6S6} zawierających dwie cząsteczki wody w komórce elementarnej.

Mechanizm interkonwersji jest oparty na polaryzacji egzocyklicznego wiązania podwójnego w pozycji 3 układu heterocyklicznego w wyniku obecności elektrono-akceptorowej grupy karbonylowej oraz elektrono-donorowej grupy aminowej. Utworzony jon obojnaczy w stanie przejściowym posiada wiązanie o charakterze wiązania pojedynczego, wokół którego zachodzi rotacja umożliwiająca izomeryzację *E/Z* (Rysunek 6).

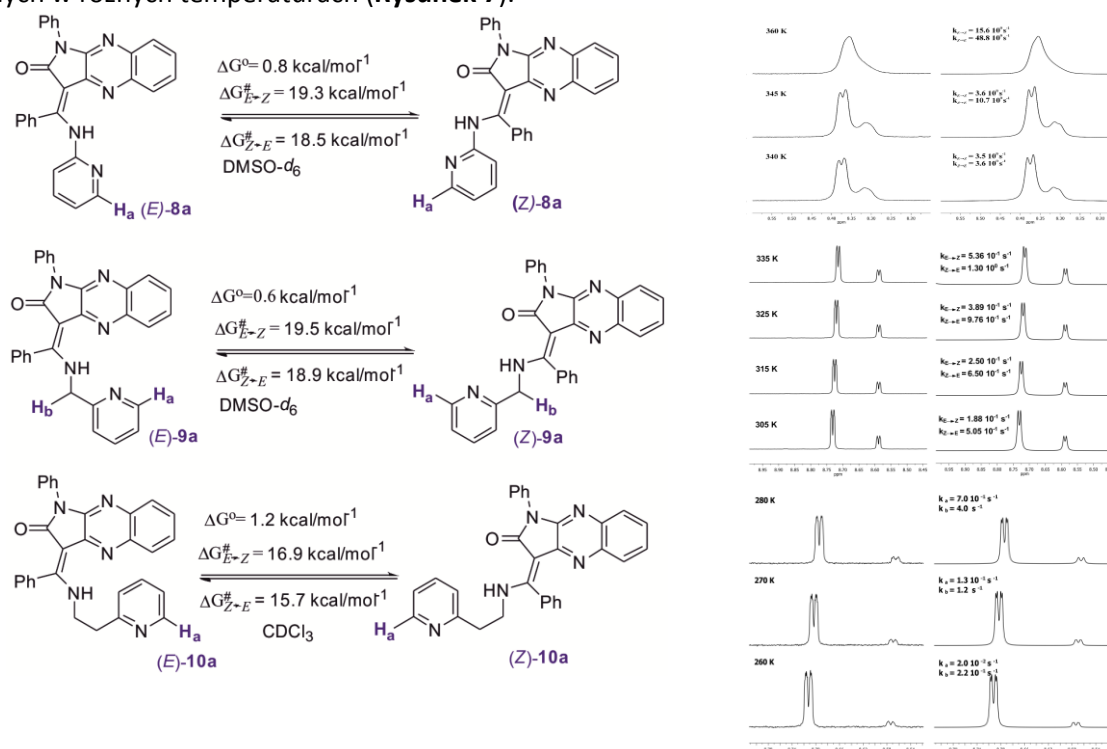
Różnice entalpii swobodnej ΔG° dla izomerów *E* i *Z* enamin 8a, 9a oraz 10a wyznaczyłam korzystając z równania $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (R - stała gazowa, T - temperatura, K - stała równowagi izomeryzacji).¹² Stałe równowagi izomeryzacji wyznaczyłam na podstawie integracji sygnałów diastereoizomerów *E* i *Z* widm ^1H NMR. Dla enamin 8a, 9a oraz 10a ΔG° przyjmuje wartości w zakresie od 0,6 do 1,2 kcal mol⁻¹.



Rysunek 6. Mechanizm izomeryzacji *E/Z* push-pull enamin.^{H6}

Barierę termiczną izomeryzacji ΔG^\ddagger trzech push-pull enamin 8a,^{H7} 9a,^{H9S9} oraz 10a^{H7} różniących się długością łącznika pomiędzy grupą aminową ugrupowania enaminowego a grupą 2-pirydylową

wyznaczyłam na podstawie widm temperaturowych ^1H NMR w zakresie 260 - 360 K. Zastosowanie programu ^1H NMR (DNMR) *Topspin*¹³ umożliwiło wyznaczenie stałych szybkości procesu izomeryzacji oraz oszacowanie ΔG^\ddagger poprzez dopasowanie kształtu linii widm ^1H NMR dla sygnałów protonów H_a mierzonych w różnych temperaturach (**Rysunek 7**).



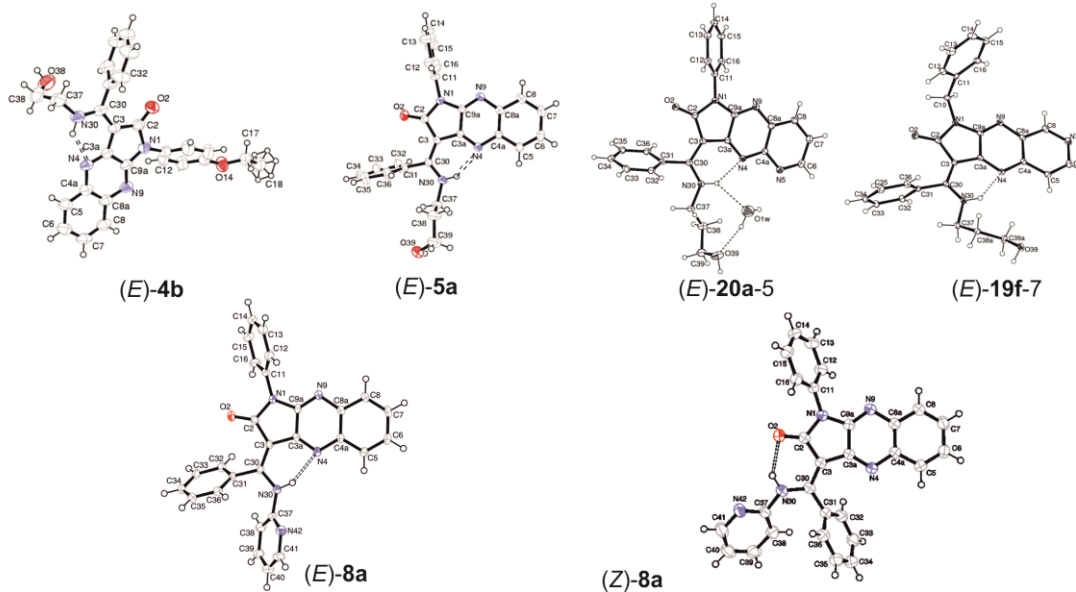
Rysunek 7. Bariery izomeryzacji *E/Z* enamin **8a**,^{H7} **9a**^{H9S9} oraz **10a**^{H7} wyznaczone na podstawie widm temperaturowych ^1H NMR w zakresie 260 - 360 K.

Wyznaczone wartości barier termicznych izomeryzacji $E \rightarrow Z$ wynoszą odpowiednio: $19,3 \text{ kcal/mol}^{-1}$ dla układu sprzężonego **8a**, $19,5 \text{ kcal/mol}^{-1}$ dla układu izolowanego grupą metylenową **9a**, oraz $16,9 \text{ kcal/mol}^{-1}$ dla **10a**. Wartości są zgodne z wartościami ΔG^\ddagger wyznaczonymi dla push-pull enamin opisanych w literaturze. Oszacowany czas połowkowy $t_{1/2}$ izomeryzacji wyznaczony z równania $t_{1/2} = \ln 2 / (k_{Z/E} + k_{E/Z})$ ¹⁴ wynosi odpowiednio dla **8a** w temperaturze 340 K ($\text{DMSO-}d_6$) 1,1 s; **9a** 305 K ($\text{DMSO-}d_6$) 1,44 s; **10a**, 280 K (CDCl_3) 0,15 s.

W ramach kontynuacji badań zamierzam oszacować wpływ tworzących się wewnątrz-cząsteczkowych wiązań wodorowych: $\text{NH} \cdots \text{N4}$ dla izomeru *E* oraz $\text{NH} \cdots \text{O}=\text{C}$ dla izomeru *Z* na wartość bariery rotacji jak również określić kierunek rotacji wzdłuż egzocyklicznego wiązania podwójnego. Układem odniesienia będą otrzymane trzeciorzędowe enaminy **11a**^{H4} i **11b**^{H4}, które występują w równomolowych populacjach obu form w roztworze, jak również nie opisana jeszcze w literaturze pochodna 3-[(*N,N*-dimetyloamino)fenylometylideno]-1,3-dihydro-2*H*-pirolo[2,3-*b*]chinoksalin-2-on.

Obecność wewnątrz-cząsteczkowych wiązań wodorowych: $\text{NH} \cdots \text{N4}$ potwierdziła analiza rentgenostrukturalna szeregu monokryształów diastereoizomerów: (*E*)-**4b**,^{H4} (*E*)-**5a**,^{H4} (*E*)-**8a**,^{H7} (*E*)-**19f-7**,^{H5} (*E*)-**20a-5**,^{H5} tworzących się bez dostępu światła (**Rysunek 8**). Zmiana warunków krystalizacji tj. krystalizacja związku **8a** z dostępem światła umożliwiła wyizolowanie izomeru o konfiguracji (*Z*)-**8a**^{H7} z wiązaniem wodorowym $\text{NH} \cdots \text{O2}$. Analiza odległości pomiędzy donorem i akceptorem protonu dla izomerów *E* i dla izomeru *Z* wykazała tworzenie silniejszego wiązania wodorowego¹⁵ z akceptorem tlenowym ($\text{C}=\text{O}$) w fazie krystalicznej, co może wynikać z geometrii cząsteczki (*Z*)-**8a**. Wpływ na siłę tworzących się wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w obu izomerach może mieć stabilizacja rezonansowa związana z obecnością sprzężonych wiązań π układu heterocyklicznego (Resonance-Assisted Hydrogen Bond, RAHB).¹⁶

(*E*)-**4b**: (N(4) ...H(30)-N(30), 2,12(2), 2,824(3) Å, DHA 136(2)°) (*E*)-**20a-5**: (N(4) ...H(30)-N(30), 2,16(3), 2,837(3) Å, DHA 137(3)°)
 (*E*)-**5a**: (N(4) ...H(30)-N(30), 2,08(1), 2,831(2) Å, DHA 141(2)°) (*E*)-**19f-7**: (N(4) ...H(30)-N(30), 2,162(1), 2,894(1) Å, DHA 138(1)°)



(N(4) ...H(30)-N(30), 2,05(2), 2,839(3) Å, DHA 143(1)°) (O(2) ...H(30)-N(30), 1,98(1), 2,715 Å, DHA 137(1)°)
Rysunek 8. Struktury diastereoizomerów (*E*) enamin **4b**, **5a**, **8a**, **20a-5**, **19f-7** oraz izomeru (*Z*) **8a** z charakterystyką wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

Identyfikację sygnałów izomerów *E* i *Z* w widmach ^1H NMR oparłam na następujących przesłankach:

- Analiza widm 2D NMR wyjściowych benzoilowych pochodnych pirolo[2,3-*b*]chinoksalin wykazały odślanianie protonów H5, prawdopodobnie w wyniku tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy akceptorem tlenowym C=O grupy benzoilowej i donerem azotowym N4 (8,24 ppm dla **2b** oraz 8,25 ppm dla **2e**).^{H1,H2} Podobne odślanianie protonów H5 push-pull enamin obserwowane jest w zestawie sygnałów o większej populacji. Sygnały te przypisałam protonom związków o konfiguracji *E*.
- Wykonałam widma ^1H NMR wyizolowanych monokryształów izomerów (*E*)-**4b** i (*E*)-**5a** w CDCl_3 . Widmo zawiera zestaw sygnałów z odślanianymi protonami H5.^{H4}
- Tworzenie wiązań wodorowych przez enaminową grupę aminową oraz tlen grupy karbonylowej powoduje odślanianie węgla grupy karbonylowej (168,91 ppm) w widmie ^{13}C NMR izomeru (*Z*)-**8a**, w stosunku do węgla grupy karbonylowej (165,17 ppm) niezaangażowanej w tworzenie wiązania wodorowego izomeru (*E*)-**8a**. Przypisanie sygnału w zestawie sygnałów o mniejszej intensywności umożliwiło identyfikację diastereoizomerów.^{H7S7}
- Monitorowanie koordynowania jonów metali przez enaminy metodą ^1H NMR wykazało przesunięcie równowagi w stronę tworzących się kompleksów przez ligandy o konfiguracji *E*. Konfigurację kompleksów potwierdziła analiza rentgenostrukturalna wyizolowanych monokryształów.^{H5-7}

Dalsze badania będą obejmować wykonanie widm 2D NMR w celu potwierdzenia obecności korelacji pomiędzy protonem enaminowej grupy aminowej a protonem H5 układu pirolochinoksaliny izomeru o konfiguracji *E*.

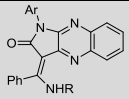



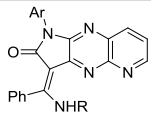
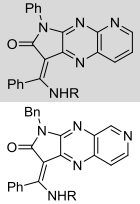
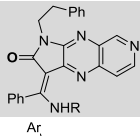
2.3.2.3. Zahamowanie izomeryzacji *E/Z*.

2.3.2.3.1. Właściwości spektralne roztworów enamin i monokryształów (*rac*)-10a oraz (*pS/pR*)-10a

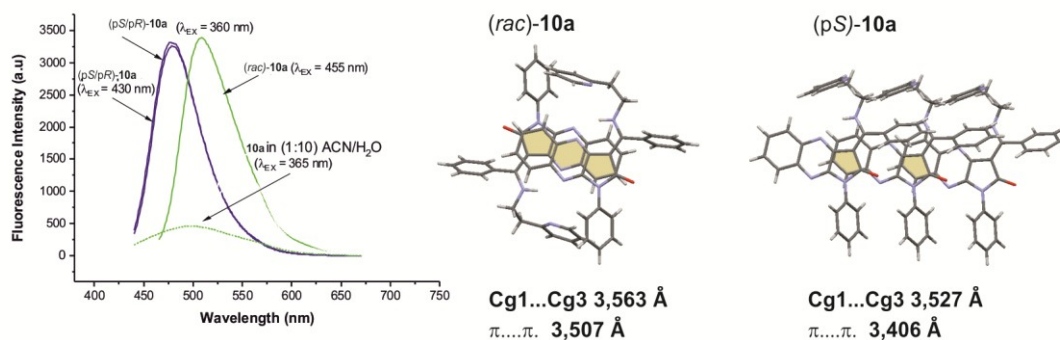
Widma UV-vis roztworów enamin posiadają dwa maksima odpowiadające przejściom π - π^* (Tabela 2). W wyniku izomeryzacji *E/Z* drugo- i trzeciorzędowe enaminy nie wykazują właściwości fluorescencyjnych w rozpuszczalnikach organicznych. Pojawienie się właściwości fluorescencyjnych związane jest z zahamowaniem rotacji w fazach krystalicznych enamin. Właściwości fluorescencyjne przejawiają również zawiesiny enamin w roztworach z 50-70% frakcją wodną (Rysunek 9).

Pilotażowe badania przeprowadziłam dla enaminy 10a. Z roztworu woda acetonitryl (1:1) wyizolowałam fluorescencyjne racemiczne agregaty (*rac*)-10a. Natomiast z acetonitrylu z dodatkiem zaledwie kilku kropeł wody otrzymałam optycznie czynne agregaty (*pS/pR*)-10a. Analiza rentgenostrukturalna monokryształów (*rac*)-10a pokazała tworzenie dimerów przez dwie symetrycznie niezależne cząsteczki liganda, o konfiguracji *pR*, występującego w dwóch różnych konformacjach A i B ze względu na łańcuch etylopirydylowy. Obie konformacje są stabilizowane przez wiązania wodorowe. Cząsteczki ustawione są względem siebie głowa do ogona. Dimery nie są centrosymetryczne. Enamina krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna *Cc*, mieszanina racemiczna dimerów. Agregaty (*pS*)-10a i (*pR*)-10a tworzy para enancjomerów *pR* i *pS* występujących w dwóch różnych konformacjach C (80% *pR*) i D (20% *pS*). Cząsteczki wody tworzą wiązania wodorowe z ligandami o tej samej konfiguracji absolutnej przekształcając chiralność płaszczyznową liganda w chiralność helikalną agregacji (*pS*) w (*M*) oraz (*pR*) w (*P*). Konfigurację absolutną ustaliłam w oparciu o reguły CIP¹⁷. Cząsteczki liganda ustawione są głowa do głowy tworząc staki. Enamina 10a krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupą przestrzenną *P2₁*.

Tabela 2. Właściwości spektralne enamin w CH₃CN.

	Ar/R	λ_{\max} [nm]	ε [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	Φ_{n}^{**}
	4a	Ar = C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₂ OH	376, 394	19101, 24660	n,f, -
	5a	Ar = C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ OH	376, 394	27667, 23669	n,f, -
	6a	Ar = C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₂ NH ₂	376, 394	21390, 21828	n,f, -
	7a	Ar = C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ NH ₂	376, 394	22727, 20584	n,f, -
	8a	Ar = C ₆ H ₅ , R = 	395, 415	27704, 25400	n,f, -
	9a	Ar = C ₆ H ₅ , R = 	376, 397	12900, 12800	n,f, -
	10a	Ar = C ₆ H ₅ , R = 	377, 398	23196, 24111	n,f, -
	4b	Ar = (4-OEt)C ₆ H ₄ , R = (CH ₂) ₂ OH	376, 394	24031, 24207	n,f, -
	5b	Ar = (4-OEt)C ₆ H ₄ , R = (CH ₂) ₃ OH	376, 394	23669, 23969	n,f, -
	6b	Ar = (4-OEt)C ₆ H ₄ , R = (CH ₂) ₂ NH ₂	376, 394	20868, 20937	n,f, -
	20a-5	Ar = C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ OH*	388, 408	28250	444, 0,0077
	20c-5	Ar = (4-Cl) C ₆ H ₄ , R = (CH ₂) ₃ OH*		22690	444, 0,0083
	20h-5	Ar = (4-Me) C ₆ H ₄ , R = (CH ₂) ₃ OH*		14350	444, 0,0073
	20b-5	Ar = (4-OEt) C ₆ H ₄ , R = (CH ₂) ₃ OH*		27870	444, 0,0027
	20a-8	Ar = C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ OH	382, 398	31170	438, 0,0021
	19f-7	Ar = CH ₂ C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ OH	376, 393	30800	438, 0,0018
	19g-7	Ar = CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ OH	376, 393	28540	438, 0,0015
	18f-7	Ar = CH ₂ C ₆ H ₅ , R = (CH ₂) ₃ OH	376, 392	28250	438, 0,0010

n,f, - brak fluorescencji; * Pomiar w CHCl₃ ** 9,10-difenyloantracen ($\Phi_n = 0,9$) w cykloheksanie jako standard.



Rysunek 9. Analiza właściwości fluorescencyjnych monokryształów wyizolowanych monokryształów dimeru [pR(A), pR(B)]-10a i (pS)-10a.

Wpływ na właściwości fluorescencyjne agregacji mają między- i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, oddziaływania typu π - π , CH- π , CH-N oraz CH-O oraz oddziaływanie Van der Waalsa. Miarą oddziaływań typu π - π w dimerze i staku może być stopień pokrycia powierzchni płaskich sprzężonych układów π -elektronowych, odległość między płaszczyznami fluoroforów oraz orientacja momentów dipolowych w dimerach i stakach. Układem odniesienia może być grafit w którym odległość między warstwami wynosi 3,35 Å. Większy stopień pokrycia, jak również równoległe ustawienie momentów dipolowych o przeciwnych zwrotach w dimerach, wpływają na batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji w stosunku do staku. Tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w staku wpływa na skrócenie odległości między płaszczyznami chromoforów.

Kontynuując badania, planuję obliczyć energię oddziaływań typu π - π w ligandach i skorelować je z widmami fluorescencyjnymi oraz przypisać typ agregacji na podstawie temperaturowych widm fluorescencyjnych faz krystalicznych ligandów wykonanych w zakresie 300 - 200 K.

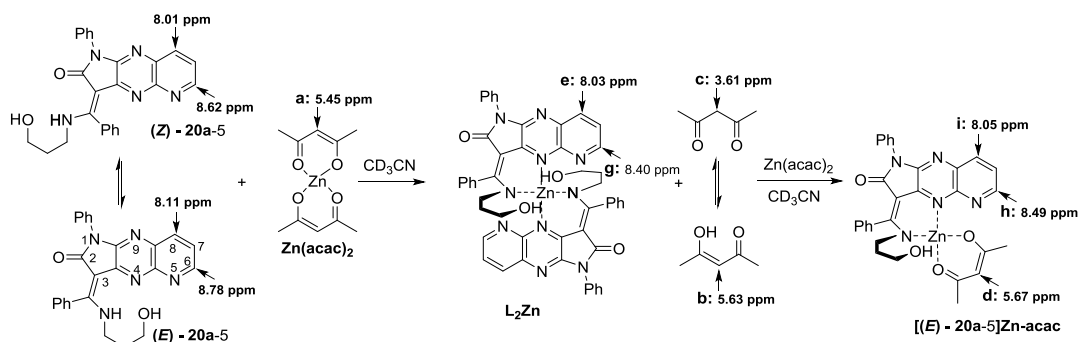
2.3.2.3.2. Zastosowanie push-pull enamin jako fluorescencyjnych sensorów jonów Zn(II), Cd(II) oraz In(III).

Otrzymane sensory zawierają grupy jonoforowe zintegrowane z grupami fluoroforowymi tworząc [N,N,N] lub [N,N,O]tridentne ligandy. Ligandy zawierające drugorzędową grupę enaminową tworzą kompleksy z jonami metali przejściowych bloku d: Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) oraz jonem In(III), metalem grupy 13 pierwiastków układu okresowego. Fluorescencyjne właściwości wykazują jedynie kompleksy cynku, kadmu i indu.

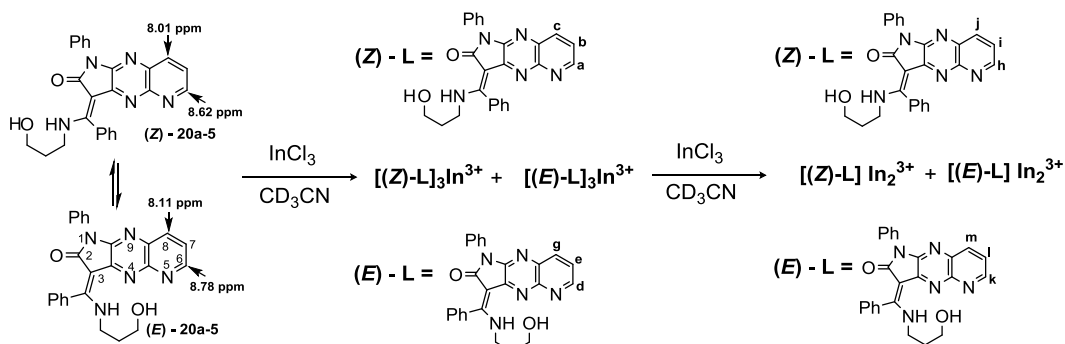
W wyniku rotacji drugo- i trzeciorzędowe push-pull enaminy nie wykazują lub wykazują bardzo słabe właściwości fluorescencyjne w roztworach (Tabela 2). Tworzenie połączeń koordynacyjnych push-pull enamin z jonami Zn(II), Cd(II) oraz In(III) zmienia właściwości fluorescencyjne receptorów zgodnie z mechanizmem przeniesienia ładunku (ICT) w obrębie sprzężonego układu heterocyklicznego. Mechanizm rozpoznawania jonów metali badałam metodami: miareczkowania absorpcyjometrycznego, fluorescencyjnego oraz protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego.

- Widma UV-vis monitorowały tworzenie się kompleksu na podstawie pojawienia się nowego pasma absorpcji związanego z deprotonacją enaminy i tworzeniem wiązań N-Zn. Badania umożliwiły wyznaczenie stałych dysocjacji/asocjacji tworzących się kompleksów.
- Miareczkowanie fluorescencyjne wykazywało w niektórych przypadkach wygaszanie emisji przez nadmiar jonów metali. Badania umożliwiły sprawdzanie przydatności liganda jako fluorescencyjnego sensora jonów cynku i kadmu.
- Miareczkowanie metodą protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego pokazało dwa różne mechanizmy rozpoznawania jonów metali cynku, kadmu i indu. Jony cynku i kadmu przesuwały równowagę izomeryzacji E/Z enamin w stronę tworzenia się kompleksów przez

izomery o konfiguracji *E*. Koordynowanie jonów metalu zachodziło z odszczepieniem enaminowego protonu. Zastosowanie acetyloacetonianów cynku prowadziło do utworzenia kompleksów z sześćo-koordynacyjnym cynkiem, które następnie ulegały reorganizacji w wyniku nadmiaru soli do kompleksów LM w stosunku 1:1 (**Rysunek 9**). Pokazałam, że istotny wpływ na przebieg rozpoznawania ma zasadowość anionu. Bardziej zasadowe aniony: octanowy i acetyloacetonianowy ułatwiają odszczepienie enaminowego protonu, a tym samym przesuwały równowagę w stronę tworzenia kompleksów. Miareczkowanie solami indu wykazało tworzenie się dwóch kompleksów niezależnie, zarówno przez izomer *E* jak i *Z* ligandów. Koordynowanie zachodziło bez odszczepienia protonów enaminowych. Nadmiar soli metalu prowadził do reorganizacji kompleksów z L_3In^{3+} do $L(In)^{23+}$ (**Rysunek 10**).



Rysunek 9. Mechanizm rozpoznawania acetyloacetonianu cynku przez sensor (*E/Z*)-20a-5.

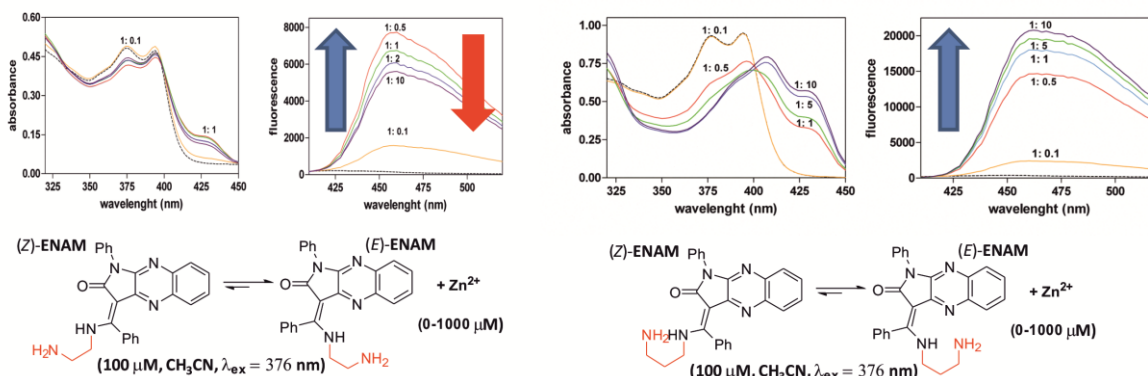


Rysunek 10. Mechanizm rozpoznawania chlorku indu przez sensor (*E/Z*)-20a-5.

Spośród otrzymanych enaminy brak właściwości fluorescencyjnych podczas koordynowania jonów metali wykazywały sensory zawierające grupy alkoksylowe w pierścieniu fenylovym przy atomie azotu N1 **4b**, **5b**, **6b**, **7b**, **20b-5**. Przeniesienia elektronu z wolnej pary elektronowej atomu tlenu do układu heterocyklicznego jest prawdopodobnie przyczyną wygaszenia fluorescencji zachodzącego zgodnie z mechanizmem PET. Obecność grup alkiloarylowych w pozycji N1 również wygasza fluorescencję enaminy **18f-7**, **18g-7**, **19f-7**, **19g-7**. Przyczyną może być brak sprzężenia grup arylowych z układem fluoroforowym lub elektrono-donorowy charakter alkilowego łącznika. Brak właściwości fluorescencyjnych wykazywały także trzeciorzędowe enaminy **11a** i **12a**. Prawdopodobnie ligandy nie koordynują jonów metali ze względów sterycznych, związanych ze zmianą konformacji sześcioczłonowych pierścieni piperydyny i morfoliny. Aby potwierdzić hipotezę, planuję przeprowadzić próby rozpoznawania jonów cynku i kadmu przez ligand z *N,N*-dimetylową grupą enaminową.

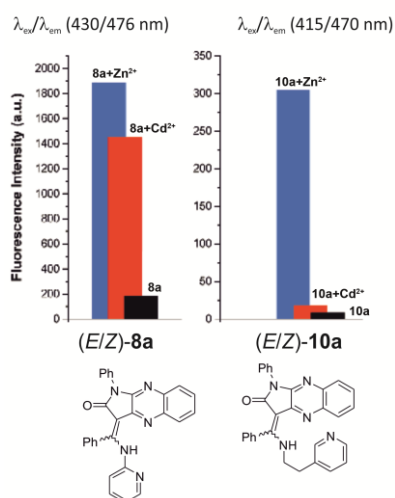
2.3.2.3.3. Zbadanie wpływu długości łącznika pomiędzy grupą enaminową i 2-pirydylową na selektywność rozpoznawania jonów cynku względem jonów kadmu.

Inspiracją do zbadania przyczyn wpływu długości łącznika pomiędzy grupą enaminową i 2-pirydylową na selektywność rozpoznawania jonów cynku były różnice w rozpoznawaniu jonów cynku przez sensory **6a** oraz **7a** (Rysunek 11).



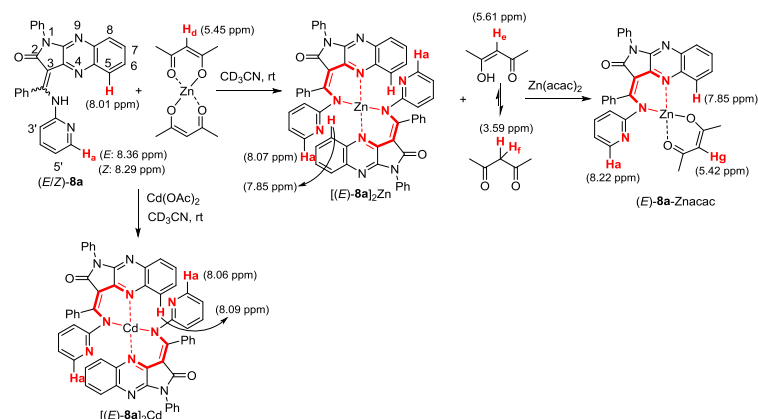
Rysunek 11. Monitorowanie postępu rozpoznawania jonów cynku przez receptory **6a** i **7a** metodą miareczkowania absorpcyjometrycznego (CH_3CN , stężenie ligandów 100 μM , stężenie jonów cynku od 0 do 1000 μM) i fluorescencyjnego (CH_3CN , $\lambda_{ex} = 376$ nm, stężenie ligandów 10 μM , stężenie jonów cynku od 0 do 100 μM). Linia przerywaną zaznaczone są widma liganda.

Zaplanowałam zbadanie zdolności rozpoznawania jonów cynku i kadmu przez ligandy różniące się długością łącznika pomiędzy atomem azotu grupy enaminowej oraz grupą 2-pirydylową: **8a** bez łącznika oraz **10a** łącznikiem etylenowym. Zmiana hybrydyzacji donora azotowego z sp^3 na sp^2 w grupie jonoforowej eliminuje inwersję konfiguracji grupy aminowej oraz wpływa na orientację donora azotowego w pirydynie. Wpływ długości łącznika na selektywność rozpoznawania jonów cynku względem jonów kadmu przedstawia Rysunek 12.

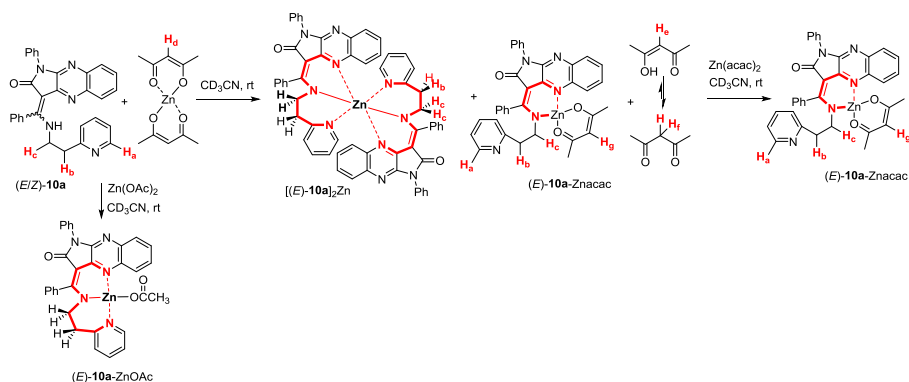


Rysunek 12. Selektywność rozpoznawania jonów cynku i kadmu przez ligandy **8a** oraz **10a**.

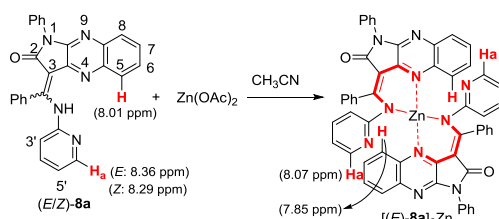
Miareczkowanie przeprowadzone metodą 1H NMR pokazało inny przebieg rozpoznawania acetyloacetonianów i octanów cynku i kadmu. Acetyloacetoniany cynku, tak jak w poprzednich badaniach, w pierwszym etapie tworzyły kompleksy L_2M z cynkiem ($[(E)\text{-8a}]_2Zn$, $(E)\text{-10a}]_2Zn$), które następnie ulegały reorganizacji w wyniku nadmiaru soli do kompleksów LM w stosunku 1:1 (Rysunek 13, Rysunek 14). Octany cynku i kadmu tworzą po jednym termodynamicznie trwalszym połączeniu koordynacyjnym (Rysunek 13-15).



Rysunek 13. Monitorowanie przebiegu rozpoznawania acetyloacetonianów cynku i octanu kadmu przez ligand **8a**.



Rysunek 14. Monitorowanie przebiegu rozpoznawania acetyloacetonianów cynku przez ligand **10a**.



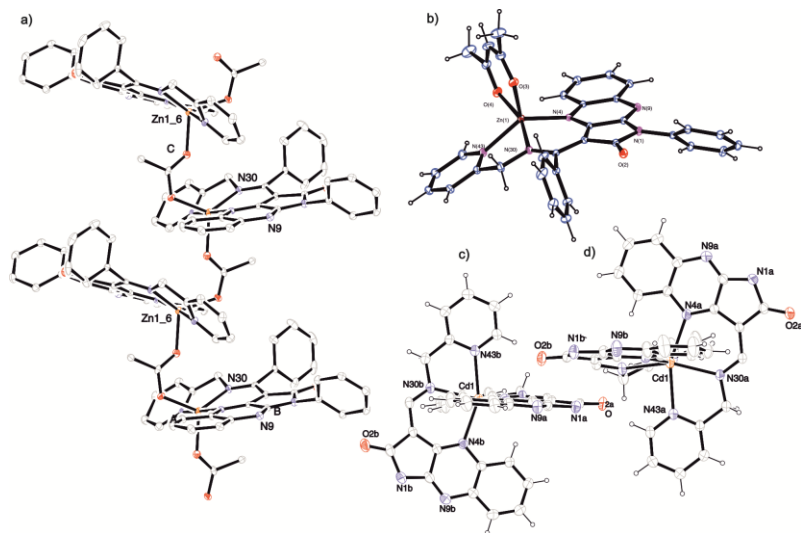
Rysunek 15. Monitorowanie przebiegu rozpoznawania octanu cynku przez ligand **8a**.

Korelacja analizy rentgenostrukturalnej monokryształów kompleksów $[(E)\text{-}8a]_2\text{Zn}$ oraz $(E)\text{-}10a\text{-ZnOAc}$ oraz selektywności fluorescencyjnego rozpoznawania jonów cynku względem jonów kadmu przez ligandy **8a** i **10a** wykazała zależność długości łącznika od wielkości sfery koordynacyjnej oraz liczby koordynacyjnej jonu cynku w tworzącym się kompleksie. Podsumowując wykazałam, że:

- efekt chelatowy i rozmiar pierścienia stabilizuje tworzenie dwóch sześciocłonowych i dwóch czterocłonowych pierścieni w $[(E)\text{-}8a]_2\text{Zn}$ ($\log K = 12,45$),
- większa liczba koordynacyjna cynku w $[(E)\text{-}8a]_2\text{Zn}$ osłabia siłę oddziaływania pomiędzy metalem i azotowym donorem, powodując wydłużenie wiązań Zn-N co zmniejsza nakładanie się orbitali jonu cynku z orbitalami donorów azotowych,
- większa sfera koordynacyjna w $[(E)\text{-}8a]_2\text{Zn}$ umożliwiła tworzenie kompleksów z jonami metali o większym promieniu jonowym takimi jak Cd^{2+} , zmniejszając selektywność rozpoznawania,
- ligand z łącznikiem etylenowym **10a** tworzy pseudotetraedryczny kompleks z dwoma sześciocłonowymi pierścieniami koordynacyjnymi ($\log K = 6,13$),
- mniejsza sfera koordynacyjna $(E)\text{-}10a\text{-ZnOAc}$ umożliwiła efektywne nakładanie się orbitali powodując skrócenie wiązań Zn-N,

- zmniejszenie sfery koordynacyjnej wpływa na wzrost selektywności rozpoznawania jonów cynku przez **10a**.

Chcąc porównać wpływ łącznika metylenowego na rozmiar sfery koordynacyjnej oraz właściwości spektralne kompleksów $[N,N,N]$ tridentnego liganda **9a** z jonami cynku i kadmu przeprowadziłam syntezę (E) -**9a**-ZnPyacac, (E) -**9a**-Zn(μ_2 - η^1 : η^1 -OAc) oraz $[(E)$ -**9a**] $_2$ Cd. Analiza rentgenostrukturalna wykazała preferencję tworzenia połączeń z pięciokoordynacyjnym cynkiem przez $[O,O]$ didentne: acetyloacetonian (E) -**9a**-ZnPyacac oraz octan (E) -**9a**-Zn(μ_2 - η^1 : η^1 -OAc). Kompleks z sześciokoordynacyjnym kadmem $[(E)$ -**9a**] $_2$ Cd powstaje w reakcji z acetyloacetonianem. Metal tworzy z dwoma symetrycznie niezależnymi cząsteczkami **9a** dwa pierścienie pięcioczłonowe i dwa sześcioczłonowe (**Rysunek 16**).



Rysunek 16. Struktury kompleksów: a) polimeru koordynacyjnego (E) -**9a**-Zn(μ_2 - η^1 : η^1 -OAc). b) (E) -**9a**-ZnPyacac, c), d) Dwie różne konformacje dwóch niezależnie symetrycznych cząsteczek A i B w kompleksie $[(E)$ -**9a**] $_2$ Cd.

Analiza geometrii kompleksów wykazała (Tabela 4):

- sfera z pięciokoordynacyjnym cynkiem jest większa niż w układzie tetraedrycznym, co potwierdzają długości wiązań Zn-N(4), N(30), N(Py),
- tworzenie większej sfery koordynacyjnej umożliwia koordynację jonów metali o większym promieniu jonowym,
- parametrem efektywnego nakładania się orbitali w kompleksach LM jest odległość pomiędzy jonem metalu a płaszczyzną chromofora wyznaczoną przez atomy układu heterocyklicznego,
- najgorzej dopasowany do płaszczyzny chromofora, wyznaczonej przez dwanaście atomów układu heterocyklicznego pirolochinoksaliny, jest jon cynku w polimerze koordynacyjnym (E) -**9a**-Zn(μ_2 - η^1 : η^1 -OAc),
- odkształcenie płaskiej konformacji chromofora wpływa na moment dipolowy kompleksu w stanie podstawowym,
- spośród kompleksów z sześci-, pięcio- i czterokoordynacyjnym cynkiem najlepiej dopasowany do płaszczyzny chromofora jest jon cynku w układzie pseudotetraedrycznym.

Badania wykazały, że wraz ze wzrostem liczby koordynacyjnej maleje wydajność kwantowa wyizolowanych kompleksów oraz maleje moment dipolowy w stanie podstawowym. Na obniżenie wydajności kwantowej kompleksu kadmu może mieć wpływ efekt ciężkiego atomu. Obliczenia kwantowo mechaniczne wykazały wzrost trwałości kompleksów wraz ze zmniejszeniem się liczby koordynacyjnej cynku z 6 do 4.

Tabela 4. Geometria i właściwości spektralne kompleksów.

	[(E)-8a] ₂ Zn	[(E)-9a] ₂ Cd A	[(E)-9a] ₂ Cd B	(E)-9a-Zn(μ ₂ -η ¹ :η ¹ -OAc)	(E)-9a-ZnPyacac	[(E)-10a] ₂ Zn
Długość łącznika	(CH ₂) ₀		(CH ₂) ₁	(CH ₂) ₁	(CH ₂) ₁	(CH ₂) ₂
Promień jonowy* M [Å] (Liczba koordynacyjna)	0,74 (6)		0,95 (6)	0,68 (5)	0,68 (5)	0,60 (4)
Wydajność kwantowa w ACN [%]	0,006		0,034	0,088	0,089	0,109
Absorbancja ACN λ _{max} [nm]	428, 448		430	396, 427	396, 427	400, 427
Emisja ACN λ _{max} [nm]	468, 494		473	452, 472	453, 472	453, 470
Emisja monokryształów λ _{max} [nm]	515		499	479	497	543,452
M-N(4) [Å]	2,150(1)	2,333(3)	2,305(3)	2,105(4)	2,068(2)	1,990(1)
M-N(30) [Å]	2,117(1)	2,352(3)	2,379(3)	2,039(3)	2,064(2)	2,023(2)
M-N(Py) [Å]	2,261(1)	2,354(3)	2,329(3)	2,180(4)	2,138(2)	2,060(2)
M-O(3) [Å]				2,004(4)	2,036(2)	1,954 (1)
M-O(4) [Å]				2,039(3)	2,042(2)	
Odległość M do płaszczyzny chromofora** [Å]	0,168(1)	0,275(4)	0,106(5)	0,503(5)	0,409(2)	0,155(2)
RMS dla chromofora*** [Å]	0,016	0,011	0,047	0,059	0,023	0,020
Moment dipolowy [D]	6,04		9,08 [#]	polimer	9,01 [#]	9,87

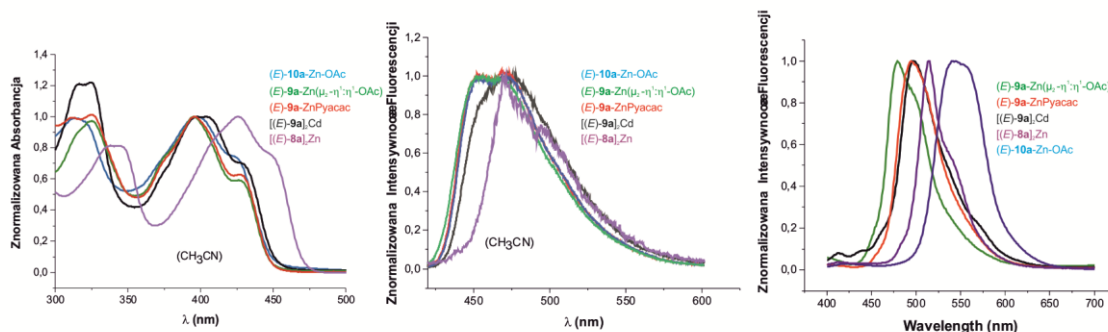
*) Pomiary rentgenograficzne wykonano w 293 K.

***) Efektywny promień jonów cynku i kadmu: Shannon & Prewitt, 1969.

****) Płaszczyzna chromoforu wyznaczona przez N(1)C(2)C(3)N(4)C(4a)C(5)C(6)C(7)C(8)C(8a)N(9)C(9a).

#) Obliczony po optymalizacji struktury.

Widma UV-vis i fluorescencji wyizolowanych kompleksów ligandów z łącznikami alkilowymi z sześci-, pięcio-, i czterokordynacyjnym cynkiem oraz sześciokordynacyjnym kadmem wykonane w acetonitrylu obrazują właściwości spektralne grupy fluoroforowej zdeprotowanego liganda (**Rysunek 17**). Przesunięcie batochromowe maksimów pasm absorpcji i emisji kompleksu z ligandem ze sprzężoną grupą pirydylową **8a** odpowiada obniżeniu różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym wzbudzonym w wyniku rozszerzenia sprzężenia. Zadaniem jonu metalu i łącznika jest zahamowanie izomeryzacji i zapewnienie optymalnej, płaskiej konformacji sprzężonego układu heterocyklicznego w celu efektywnego przeniesienia ładunku (ICT). Wyznaczone wydajności kwantowe dla wyizolowanych kompleksów potwierdziły najlepsze dopasowanie cynku i liganda **10a** z grupą etylopirydylową.



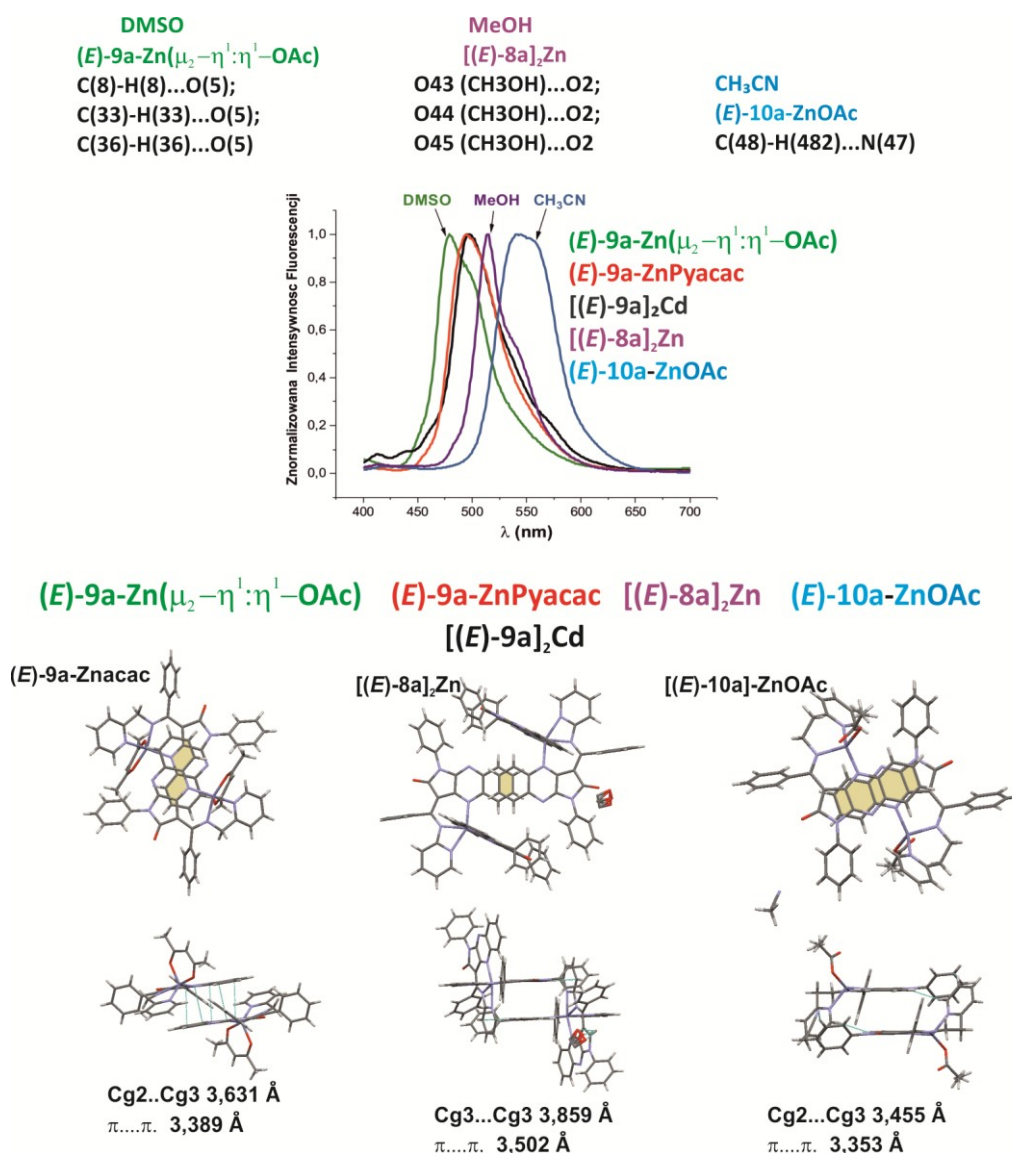
Rysunek 17. (a) Widma UV-vis roztworów wyizolowanych kompleksów (CH₃CN). (b) Widma fluorescencyjne roztworów wyizolowanych kompleksów (λ_{ex} = 420 nm, CH₃CN). (c) Widma fluorescencyjne faz krystalicznych (λ_{ex} = 360 nm).

2.3.2.3.4. Analiza właściwości fluorescencyjne kompleksów w fazie krystalicznej

Wpływ na właściwości fluorescencyjne centrosymetrycznych dimerów kompleksów w fazie krystalicznej mają oddziaływania specyficzne i niespecyficzne. Do oddziaływań specyficznych należy tworzenie wiązań wodorowych oraz oddziaływania typu π-π. Do oddziaływań niespecyficznych należy oddziaływanie dyspersyjne. Trzy kompleksy krystalizują w postaci solwatów: (E)-9a-Zn(μ₂-η¹:η¹-OAc) z

DMSO, $[(E)\text{-}8\text{a}]_2\text{Zn}$ z MeOH oraz $(E)\text{-}10\text{a}\text{-ZnOAc}$ z CH_3CN . Cząsteczki rozpuszczalników tworząc wiązania wodorowe z grupami fluoroforowymi wpływają na położenie maksimum pasm emisji. Największy wpływ na położenie maksimum pasm emisji ma tworzenie wiązań wodorowych przez akceptor tlenowy grupy karbonylowej układu fluoroforowego kompleksu $[(E)\text{-}8\text{a}]_2\text{Zn}$ z donorem tlenowym metanolu. Tlenowy akceptor w cząsteczce DMSO tworzy słabe wiązania z donorami: C(8)H(8) pierścienia pirolochinoksakliny oraz C(33)H(33) i C(36)H(36) pierścienia fenyłowego w polimerze koordynacyjnym. Azotowy akceptor acetonitrylu N(47) tworzy wiązanie z donorem C(48)H(482) łączyka alkilowego w $(E)\text{-}10\text{a}\text{-ZnOAc}$.

Podobnie jak w agregatach ligandów miarą oddziaływań typu $\pi\text{-}\pi$ może być stopień pokrycia powierzchni płaskich sprzężonych układów π -elektronowych oraz odległość między płaszczyznami fluoroforów. Większy stopień pokrycia oraz odległość pomiędzy płaszczyznami rzędu 3,353 Å wpływa na przesunięcie batochromowe maksimum pasma emisji kompleksu $[(E)\text{-}10\text{a}]_2\text{ZnOAc}$ (**Rysunek 18**). Kompleksy $(E)\text{-}9\text{a}\text{-Znacac}$ tworzą centrosymetryczne dimery ze średnim stopniem pokrycia oraz odległością między płaszczyznami rzędu 3,39 Å. W polimerze koordynacyjnym oraz kompleksie $[(E)\text{-}9\text{a}]_2$ nie obserwuje się oddziaływań typu $\pi\text{-}\pi$.



Rysunek 18. Analiza właściwości fluorescencyjnych monokryształów wyizolowanych kompleksów.

2.3.3. Podsumowanie

Podstawą osiągnięcia naukowego zgłaszanego do postępowania habilitacyjnego jest cykl publikacji zatytułowany "Wpływ zahamowania *E/Z*-izomeryzacji enamin typu *push-pull*, pochodnych pirolopirazyn, na właściwości spektralne roztworów i agregatów w ciele stałym". Na cykl publikacji składa się 9 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiej, o zasięgu międzynarodowym. W ramach realizacji celu naukowego pracy habilitacyjnej i zaplanowanych badań opracowałam następujące zagadnienia:

- wykazałam tworzenie się dwóch form polimorficznych pochodnych pirolochinoksalin,^{H1}
- opracowałam selektywną metodę syntezy regioizomerów pirydopirolopirazyn,^{H2,H3}
- opracowałam metody wprowadzenia grup jonoforowych do pochodnych pirolochinoksalin i pirydopirolopirazyn, synteza *push-pull* enamin,^{H4}
- opracowałam metodę otrzymywania nowego systemu heterocyklicznego 5,6,10b-triazaacefenantrylenu,^{H8}
- badałam izomeryzację *Z/E* *push-pull* enamin w roztworach,^{H4-H7,H9}
- otrzymałam fluorescencyjne agregaty *push-pull* enamin o konfiguracji *E*,^{H6}
- zastosowałam zahamowania *E/Z* izomeryzacji do rozpoznawania jonów cynku i kadmu,^{H5-H7}
- określiłam mechanizm kompleksowania jonów cynku lub kadmu przez [*N,N,N*]- i [*N,N,O*]-tridentne ligandy, pochodne pirolochinoksalin i pirydopirolopirazyn,^{H5-H7}
- określiłam mechanizm kompleksowania jonów indu przez [*N,N,O*]-tridentne ligandy, pochodne pirydopirolopirazyn,^{H5}
- zaprezentowałam preferencję tworzenia przez octan cynku kompleksów cztero-, pięcio- i sześciokoordynacyjnych w zależności od długości łącznika węglowego w [*N,N,N*]tridentnych ligandach zawierających grupę pirydylową,^{H6,H7,H9}
- określiłam wpływ wielkości sfery koordynacyjnej na selektywność rozpoznawania jonów cynku w stosunku do jonów kadmu,^{H7,H9}
- otrzymałam fluorescencyjne receptory selektywnie rozpoznające jony cynku w acetonitrylu.^{H4-H7}

2.3.4. Literatura cytowana

1. Ch. Dugave, L. Demange, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 2475 - 2532.
2. J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 315.
3. B. S. Rabinovitch, K. W. Michel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5065.
4. P. Bold, at all, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 220.
5. I. R. Gault, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, *Chem. Comm.*, **1970**, 269.
6. C. Wentrup, R. Koch, E. Kleinpeter, *Eur. J. Org. Chem.*, **2016**, 4985; E. Kleinpeter, S. Klod, W.-D. Rudolf, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 4317 - 4329; E. Kleinpeter, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2006**, 71, 1-17.
7. J. H. Crabtree, at.all, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5384.
8. D. Pijper, R. A. van Delden, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17612.
9. F. Bureš, *RSC Advances*, **2014**, 4, 58826-58851.
10. A. Nitti, F. Villafiorita-Monteleone, A. Pacini, Ch. Botta, T. Virgili, A. Forni, E. Cariati, M. Boiocchi, D. Pasini, *Faraday Discuss.* **2017**, 196, 143-161.
11. R. W. Saalfrank at all, *Z. Naturforsch. B*, **1996**, 51, 1084.
12. Kessler, H. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **1970**, 9, 219 - 235.
13. Bruker TopSpin, version 3.0, **2010**.
14. Sandström J., *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**, str. 408.
15. G. A. Jeffrey, *An introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**; G. R. Desiraju, Th. Steiner, *The weak hydrogen bond*, Oxford Science Publications, **2006**.

16. M. Dracinsky, L. Cechova, P. Hodgkinson, E. Prochazkova, Z. Janeba, *ChemComm*, **2015**, *51*, 13986 - 13989.
17. R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Experientia*, **1956**, *12*, 81; R.S. Cahn, C.K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **1966**, *5*, 385.

3. Wykaz dorobku naukowego nie wchodzącego w skład osiągnięcia naukowego będącego podstawą habilitacji

3.1. Lista publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora

L.p.	Artykuł	IF
10.	Wanda Żankowska-Jasińska , Katarzyna Ostrowska 'The Synthesis of Some Derivatives of the New Ring System Pyrrolo [3,4-f][1,5]diazocine' <i>J. prakt. Chem.</i> Band 331 , Heft 4, 1989 , S 700-704. Mój wkład (50%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez i przygotowanie manuskryptu.	IF ₂₀₀₂ 0,819 Web of Science
11.	Wanda Żankowska-Jasińska , Halina Borowiec, Anna Kolasa, Katarzyna Ostrowska , Barbara Zaleska, Barbara Przemek, Leszek Krzywosiński, Maria Bogdal, Hanna Kieryłowicz '1,3-Disubstituted 2-Thioxo-4,5-imidazolidinediones and 2,4,5-imidazolidinestriones and their anticonvulsant activity' <i>Pol. J. Pharmacol. Pharm.</i> 1990 , <i>42</i> , 59-68. Mój wkład (mniej niż 5%) w powstanie tej pracy polegał na przeprowadzeniu syntezy jednej pochodnej.	IF 0
12.	Wanda Żankowska-Jasińska , Katarzyna Ostrowska 'Study on the reactions of 3-Benzoyl-2,4,5-pyrrolidinetrione with Aliphatic Diamines, Phenylhydrazine, Semicarbazide and Guanidine Derivatives' <i>J. prakt. Chem.</i> Band 333 , Heft 4, 1991 , S 619-624. Mój wkład (59%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez i przygotowanie manuskryptu.	IF ₂₀₀₂ 0,819 Web of Science
		IF _{suma} 1,638

3.2. Lista publikacji po uzyskaniu stopnia doktora

L.p.	Artykuł	IF
13.	Wanda Żankowska-Jasińska , Katarzyna Ostrowska 'Thiocarbonyl system derivatives of pyrrolidine condensed with 5, 7, 8 membered heterocycles rings' <i>Pol. J. Chem.</i> 1994 , <i>68</i> , 2627-2632. Mój wkład (50%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez i przygotowanie manuskryptu.	IF ₂₀₁₁ 0,393 Web of Science
14.	Katarzyna Ostrowska , Wanda Żankowska-Jasińska, Maryla Ciechanowicz-Rutkowska, Tulio Pilati 'Sulphuration reactions of pyrrolidine polycarbonyl derivatives with Lawesson reagent' <i>J. Chem. Res. (S)</i> , 1996 (5) 236-237.	IF ₂₀₀₉ 0,61 Web of Science
15.	Katarzyna Ostrowska , Wanda Żankowska-Jasińska, Maryla Ciechanowicz-Rutkowska, Tulio Pilati 'Sulphuration reactions of pyrrolidine polycarbonyl derivatives with Lawesson reagent' <i>J. Chem. Res. (M)</i> , 1996 (5) 1352-1367. Mój wkład (75%) w powstanie tych prac polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, koncepcji publikacji, udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu wszystkich prac eksperymentalnych, w tym syntez oraz interpretacji i opracowaniu wyników, napisaniu publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencja z edytorem czasopisma.	
16.	Katarzyna Ostrowska , Maryla Ciechanowicz-Rutkowska, Tulio Pilati, Grzegorz Żuchowski 'Synthesis and transamination of enaminoes, derivatives of 1-phenyl-4(phenyl-hydroxy-methylidene) pyrrolidine-2,3,5-trione' <i>Monatsh. Chem.</i> , 1999 , <i>130</i> , 555-562. Mój wkład (50%) w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, koncepcji publikacji, udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu części prac eksperymentalnych, w tym części syntez oraz interpretacji i opracowaniu wyników, napisaniu publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencja z edytorem czasopisma.	IF ₂₀₁₆ 1,282
17.	Katarzyna Ostrowska 'The Synthetic Utility of Amide and Amidine Derivatives Containing Polycarbonyl Moieties in the Synthesis of beta-Aminoenones' <i>Monatsh. Chem.</i> , 2002 , <i>133</i> , 249-254.	IF ₂₀₁₆ 1,282

Mój wkład (100%) w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, koncepcji publikacji, udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu prac eksperymentalnych, w tym wszystkich syntez oraz interpretacji i opracowaniu wyników, napisaniu publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencja z edytorem czasopisma.

- | | | |
|---|---|--|
| 18. | Jacek Grochowski , Katarzyna Ostrowska , C. Paulmann, H. Schmidt, Paweł Serda
'Diffraction indicates the route of synthesis of a new enamino-substituted uracyl DNA component'
HASYLAB Jahresbericht , 2002, 499-500. | IF ₂₀₁₇ 0 |
| Mój wkład (45%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez i otrzymaniu monokryształów. | | |
| 19. | Maria Rapała-Kozik , Katarzyna Ostrowska , Katarzyna Bednarczyk, Robert Duliński, Andrzej Kozik
'Polypeptide components of oligomeric legumin-like thiamine-binding protein from buckwheat seeds characterized by partial amino acid sequencing and photoaffinity labelling',
J. Protein Chem. , 2003, 22, 2, 167-175. | IF ₂₀₀₅ 1,484
Web of Science |
| Mój wkład (5%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez. | | |
| 20. | Anna Gołda, Piotr Szyniarski, Katarzyna Ostrowska , Andrzej Kozik, Maria Rapała-Kozik
'Thiamine binding and metabolism in germinating seeds of selected cereals and legumes'
Plant Physiol. Bioch. , 2004, 42, 187-195. | IF ₂₀₁₆ 2,724 |
| Mój wkład (5%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez. | | |
| 21. | Małgorzata Machaj, Małgorzata Pach, Aneta Wołek, Anna Zabrzeńska, Katarzyna Ostrowska ,
Justyna Kalinowska-Tłuścik, Barbara Oleksyn
'Succinonitrile Activated by Thiating Agents as Precursor of Bis-cyclic Amidines, Tectons for Molecular Engineering'
Monatsh. Chem. , 2007, 138, 1273-1277. | IF ₂₀₁₆ 1,282 |
| Mój wkład (50%) w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, koncepcji publikacji, udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu części prac eksperymentalnych, w tym części syntez oraz interpretacji i opracowaniu wyników, napisaniu publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencja z edytorem czasopisma. | | |
| 22. | Maria Rapała-Kozik , Mariusz Olczak, Katarzyna Ostrowska , Agata Starosta, Andrzej Kozik
'Molecular characterization of the thi3 gene involved in thiamine biosynthesis in Zea mays: cDNA sequence and enzymatic and structural properties of the recombinant bifunctional protein with 4-amino-5-hydroxymethyl-2-methylpyrimidine (phosphate) kinase and thiamine monophosphate synthase activities'
Biochem. J. , 2007, 408, 149-159. | IF ₂₀₁₆ 3,797 |
| Mój wkład (5%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez. | | |
| 23. | M. Rapała-Kozik , Mariusz Olczak, Agata Starosta, Joanna. Soroka, Katarzyna Ostrowska , Andrzej Kozik
'Structural modeling and site-directed mutagenesis of Zea mays phospho-methylpyrimidine kinase/thiamine phosphate synthase'
FEBS Journal , 2007, 274, 269-269. | IF ₂₀₁₆ 3,902 |
| Mój wkład (5%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez. | | |
| 24. | Daniel Długosz, Małgorzata Pach, Anna Zabrzeńska, Monika Zegar, Barbara J. Oleksyn, Justyna Kalinowska-Tłuścik, Katarzyna Ostrowska
'Synthesis and Reactivity of Bromide Tribromide Bis-(cycloamidinium-2-yl)alkanes, New Brominating Agents and Tectons for Molecular Engineering'
Monatsh. Chem. , 2008, 139, 543-548. | IF ₂₀₁₆ 1,282 |
| Mój wkład (65%) w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, koncepcji publikacji, udziale w szczegółowym planowaniu i wykonaniu części prac eksperymentalnych, w tym części syntez oraz interpretacji i opracowaniu wyników, napisaniu publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencja z edytorem czasopisma. | | |
| 25. | Maria Rapała-Kozik , Ewa Kowalska, Katarzyna Ostrowska
'Modulation of thiamine metabolism in Zea mays seedlings under conditions of abiotic stress'
J. Exp. Bot. , 2008, 59 (15), 4133-4143. | IF ₂₀₁₆ 5,83 |
| Mój wkład (5%) w powstanie tej pracy polegał na wykonaniu syntez. | | |
| 26. | Tomasz Zieliński , Katarzyna Ostrowska
'Application of Bertocco-Yoshida Interpolated DFT Algorithm to NMR Data Analysis'
ICES 2016 (Web of Science) , Book Series: International Conference on Signals and Electronic System, 2016, 63-67. | IF 0 |
| Mój wkład (10%) w powstanie tej pracy polegał na interpretacji widm, analizie wyników, współredagowanie tekstu publikacji. | | |
| 27. | Alicja Rafalska-Łasocho , Marta Grzesiak-Nowak, Piotr Goszczyński, Katarzyna Ostrowska , Wiesław Łasocho
'X-ray powder diffraction data for three red azo-pigments: sodium, barium and ammonium lithol salts'
Powder Diffraction PDJ , 2017, 32(3), 187-192. | IF ₂₀₁₆ 0,674 |

Mój wkład (mniej niż 5%) polegał na zaplanowaniu syntez barwników, interpretacji widm NMR, współredagowanie tekstu publikacji.

28. [Krzysztof Duda](#), Tomasz Zieliński, [Katarzyna Ostrowska](#) **IF₂₀₁₆ 2,432**
'Fast MinMax Energy-Based Phase Correction Method for NMR Spectra with Linear Phase Distortion'
J. Magn. Reson., **2017**, 281, 104-117.

Mój wkład (20%) w powstanie tej pracy polegał na interpretacji widm, analizie wyników, napisanie fragmentu publikacji, redagowanie tekstu publikacji, redagowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów.

29. [Piotr Goszczycki](#), Katarzyna Stadnicka, Mateusz Z. Brela, Jarosław Grolik, [Katarzyna Ostrowska](#) **IF₂₀₁₇ 1,753**
'Synthesis, crystal structures, and optical properties of the π - π interacting pyrrolo[2,3-b]quinoxaline derivatives containing 2-thienyl substituent'
J. Mol. Struct., **2017** 1146, 337-346.

Mój wkład (40%) w powstanie tej pracy polegał na na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań oraz interpretacji wyników, współredagowaniu wersji końcowej publikacji, przygotowaniu odpowiedzi na uwagi recenzentów, korespondencja z edytorem czasopisma.

* [Autor korespondencyjny](#) **IF_{suma} = 51,821**

3.3. Pozostałe publikacje w czasopismach naukowych

L.p.	Artykuł	IF
30.	Katarzyna Ostrowska *, Davide Ceresoli, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka, Marco Cazzaniga, Raffaella Soave, Bogdan Musielak, Jarosław Grolik, Łukasz J. Witek, Piotr Goszczycki, Andrzej M. Turek <i>'π-π Induced Aggregation and Single Crystal Fluorescence Anisotropy of 5,6,10b-Triaza-acephenanthrylene'</i> <i>IUCrJ under review</i>	IF₂₀₁₆
	Publikacja po pierwszej recenzji. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, koncepcji badań i ich koordynowaniu, otrzymaniu monokryształów, wykonaniu części pomiarów, interpretacji i opracowaniu wyników (bez analizy rentgenostrukturalnej, obliczeń DFT i QTAIM oraz pomiarów wydajności kwantowej i wyznaczenia poprawki na reabsorpcję), napisaniu publikacji, współredagowaniu ostatecznej wersji publikacji i korespondencja z edytorem czasopisma.	

3.4. Rozdziały w Pracach Zbiorowych.

L.p.	Rozdziały w Pracy Zbiorowej
1.	Skrypt dla studentów kierunku ochrony środowiska z chemii organicznej pod redakcją Marii Jamrozik i Katarzyny Ostrowskiej autorstwa Marii Burgiel, Marii Jamrozik, Bożeny Kawalek, Sławomira Lisa i Katarzyny Ostrowskiej „ <i>Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej</i> ” Wydawnictwo UJ, Kraków 1998. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na napisaniu dwóch rozdziałów oraz wykonaniu pracy redakcyjnej. Mój udział procentowy wynosił 35%.
2.	Product subclass 8: <i>N</i> -Alkyl, <i>N</i> -Aryl, and <i>N</i> -Hetaryl-Substituted Amidines (Imidamides); „ <i>Science of Synthesis</i> , Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations” (anglojęzyczna kontynuacja serii Houben-Weyl „ <i>Methoden der Organischen Chemie</i> ”), Category 3: Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds, Vol. 22 Three Carbon-Heteroatom Bonds: Thio-, Seleno-, and Tellurocarboxylic Acids and Derivatives; Imidic Acids and Derivatives; Ortho Acid Derivatives; (red. A. B. Charette); Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005, 379-489. Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował: <ul style="list-style-type: none"> • przygotowanie wstępnej koncepcji • dokonanie przeglądu literaturowego • przygotowanie i dobór przykładów literaturowych • napisanie tekstu rozdziałów oraz przygotowanie rysunków i tabel • redagowanie końcowej wersji rozdziału po recenzji • korespondencję z wydawnictwem Mój udział procentowy wynosił 70%.
3.	Product subclass 9: Amidines (Imidamides) <i>N</i> -Substituted by Metals, Halogens, Oxygen, and Other Heteroatoms; „ <i>Science of Synthesis</i> , Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations” (anglojęzyczna kontynuacja serii Houben-Weyl „ <i>Methoden der Organischen Chemie</i> ”), Category 3: Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds, Vol. 22 Three Carbon-Heteroatom Bonds: Thio-, Seleno-, and Tellurocarboxylic Acids and Derivatives; Imidic Acids and Derivatives; Ortho Acid Derivatives; (red. A. B. Charette); Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005, 489-563.

Mój wkład w powstanie tej pracy obejmował:

- przygotowanie wstępnej koncepcji
- dokonanie przeglądu literaturowego
- przygotowanie i dobór przykładów literaturowych
- napisanie tekstu rozdziałów oraz przygotowanie rysunków i tabel
- redagowanie końcowej wersji rozdziału po recenzji
- korespondencję z wydawnictwem
- Mój udział procentowy wynosił 70%.

4. Inne osiągnięcia naukowe

4.1. Granty

4.1.1 Granty KBN

L.p.	Granty	Charakter udziału
1.	Projekt badawczy 6P04CO3919 (Zespół p04, Sekcja biologii p04C) Tytuł: <i>"Metabolizm tiaminy (witaminy B₁) oraz białek wiążących tiaminę w procesach rozwoju i kiełkowania nasion"</i> Okres realizacji: 08.2000 - 12.2003 Kierownik: dr Maria Rąpała Kozik, Instytut Biologii Molekularnej UJ	główny wykonawca
2.	Projekt badawczy 2P04C-017-27 Tytuł: <i>"Enzymy odpowiedzialne za syntezę i aktywację witaminy B1 w organizmach roślinnych"</i> Okres realizacji: 13.10.2004 – 12.10.2007 Kierownik: dr Maria Rąpała Kozik, Wydział Biotechnologii UJ	główny wykonawca

4.1.2. Granty Uczelniane finansowane z Rezerwy Badań Centralnych

L.p.	Granty	Charakter udziału
1.	Projekt badawczy nr N-25/CRBW-VIII-12/2002 Tytuł: <i>„Synteza nowych azotowych heteroanalogów pirolo[2,3-b]chinoksaliny”</i>	kierownik i wykonawca
2.	Projekt badawczy nr DBN-414/CRBW/K-VIII-24/2003 Tytuł: <i>„Synteza i zastosowanie amidyn do otrzymywania układów heterocyklicznych”</i>	kierownik i wykonawca

4.1.3. Przygotowanie wniosków o finansowanie projektów badawczych z zakresu badań podstawowych OPUS

L.p.	Granty	Charakter udziału
1.	Projekt badawczy nr 197556/2012 Tytuł: <i>"Zróżnicowane strategie w projektowaniu fluorescencyjnych sensorów jonów cynku, kadmu rtęci"</i> Wniosek przeszedł do drugiego etapu, ale nie otrzymał finansowania.	kierownik
2.	Projekt badawczy nr 235798/2013 Tytuł: <i>"Zróżnicowane strategie w projektowaniu fluorescencyjnych sensorów jonów cynku", cynku"</i> Wniosek nie przeszedł do drugiego etapu i nie otrzymał finansowania	kierownik

4.2. Udział w Zjazdach 1989-2017 – abstrakty w materiałach konferencyjnych

L.p.	Konferencja	Forma udziału
1.	XI Międzynarodowy Kongres Związków Heterocyklicznych, Jerusaleń, Izrael, sierpień 1989. Wanda Żankowska-Jasińska, Katarzyna Ostrowska <i>„3-Aroyl-2(C=X)-4,5-pyrrolidione (X = O,S) as synthon for fused heterocyclic system”.</i>	poster
2.	Doroczny Zjazd PTChem. 3-5 wrzesień 1989. Wanda Żankowska-Jasińska, Katarzyna Ostrowska <i>„3-Aroilo-2,4,5-pirolidynotrión jako synton w układach skondensowanych heterocyklicznych. Pirolo[3,4-f][1,5]diazocyna”, „3-Aroilo-2,4,5-pirolidynotrión jako synton w układach skondensowanych heterocyklicznych. Optycznie czynna pirolo[3,4-e][1,4]diazepina”.</i>	poster prezentacja ustna

3.	XIV Międzynarodowy Kongres Związków Heterocyklicznych, Antwerp, Belgium, 1-6 czerwiec. 1993. Wanda Żankowska-Jasińska, Katarzyna Ostrowska <i>„Lawesson’s reagent in sulfuration processes of pyrrolidine-oxo-derivatives”.</i>	poster
4.	5 th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry; Casta-Papiernicka, Slovak Republic 13-17 June 1995. Katarzyna Ostrowska, Grzegorz Żuchowski <i>“Ring transformation of 2,4,5-pyrrolidintrione under influence of difunctional nucleophiles”</i>	PO-47
5.	Nowe kierunki w Syntezie Wielopierścieniowych układów Heterocyklicznych, Kraków 17 listopad 1995. Katarzyna Ostrowska, Grzegorz Żuchowski <i>„Reakcje transformacji pierścienia 2,4,5-pirolidynotrionu”.</i>	PO-16
6.	12 th Symposium on Chemistry of Heterocyclic Compounds; 6th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry; Brno 1-4 September 1996. Halina Borowiec, Agata Jasińska, Katarzyna Ostrowska <i>„Ring opening of hydrated pyrrole derivatives under the influence of dinucleophiles”.</i>	PO-20
7.	Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego; Poznań 23-26 wrzesień 1996. Katarzyna Ostrowska <i>„Reakcje pochodnych pirolidyny z difunkcyjnymi dinukleofilowymi pochodnymi etanu”.</i>	poster
8.	Ogólnopolskie Seminarium Naukowe: “Nowe metody syntezy związków heterocyklicznych”, Kraków 7-8 listopad 1997. Katarzyna Ostrowska <i>“Reaktywność polikarbonylowych pochodnych 5-okso-, 5-tiokso-1-fenylo-4-(fenylometylideno)-pirolidyno-2,3-dionu”.</i>	poster
9.	7th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry; Eger 7-10 June 1998. Katarzyna Ostrowska <i>“Transamination of Enaminones, Derivatives of Pyrrolidine-2,3,5-trione”.</i>	PO-108
10.	XXXVII Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Toruń 10-14 wrzesień 2001. M. Rapała-Kozik, K. Bednarczyk, A. Kozik, K. Ostrowska <i>„Miejsce białek wiążących tiaminę wśród białek zapasowych nasion gryki”.</i>	poster
11.	9 th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Tatranska Lomnica, Slovak Republic, 16 – 20 czerwiec 2002. Katarzyna Ostrowska, Karolina Klimczyk, Sylwia Bugajska <i>“Study on the synthesis of various novel nitrogen hetero analogues of pyrrolo[2,3-b] quinoxaline”.</i>	PO-98
12.	VI Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź 18-20 kwiecień 2002. Katarzyna Ostrowska, Marek Żylewski, Krzysztof Walocha <i>„Synteza, polimorfizm oraz tautomeria pochodnych pirolo[3,4-b]chinoksaliny”.</i>	PO-49
13.	Doroczny XLV Zjazd PTChem, Kraków 9-13 wrzesień 2002. Katarzyna Ostrowska <i>„Zastosowanie amidów i amidyn w syntezie β-aminoenonów”.</i> Katarzyna Ostrowska, Karolina Klimczyk, Sylwia Bugajska, Marek Żylewski, <i>„Synteza nowych azotowych hetero analogów pirolo[2,3-b]chinoksaliny”.</i> Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Stadnicka <i>„Synteza nowych prekursorów, pochodnych enamionotionów”.</i>	PO-74, PO-75, PO-76
14.	13 th Congress of the Federation of European Societies of Plant Physiology, Hersonissos, Heraklion, Grecja, 2-6 wrzesień 2002. Maria Rapała-Kozik, Andrzej Kozik, Katarzyna Ostrowska <i>“Thiamine binding and metabolism in dormant and germinating seeds of common buckwheat (Fagopyrum esculentum).”</i>	PO-110
15.	10 th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry, Wiedeń, Austria, 3–6 wrzesień 2003. Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Szymoniak, Magdalena Burgiel <i>“Regiospecific reaction of o-diamino arenes and hetarenes with polycarbonyl pyrrole derivatives”.</i> Halina Borowiec, Magdalena Burgiel, Anna Kolasa, Katarzyna Ostrowska, <i>“An unusual tautomerism in some methyl derivatives of 2,3-dihydro-1H-pyrrole-2,3-dione”.</i>	PO-139 PO-22
16.	11 th Blue Danube Symposium on Heterocyclic Chemistry; Brno, Republika Czeska, 28.08-1.09.2005. Małgorzata Pach, Anna Zabrzeńska, Justyna Kalinowska-Tłuścik, Barbara Oleksyn, Katarzyna Ostrowska <i>“Synthesis and reactivity of bis-(cycloamidin-2-yl)alkanes”.</i>	PO-71
17.	47 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30.06-1.07.2005. J. Kalinowska-Tłuścik, M. Janas, B. Oleksyn, A. Zabrzeńska, K. Ostrowska <i>“Struktura krystaliczna dwóch bromkowych pochodnych 1,2-bis-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)etanu”.</i>	poster
18.	XV FESPB Congress (Federation of European Soc. of Plant Biology), Lyon, Francja, 17-21 lipiec 2006. Abstract no. RAS02-20 (Book of Abstracts). M. Rapała-Kozik, E. Gapys, K. Ostrowska and A. Kozik <i>“Biosynthesis of thiamine in plants under abiotic stress conditions”.</i>	poster
19.	18 th IUPAC CONFERENCE on Physical Organic Chemistry, 20-25 sierpień 2006 Warszawa. (Book of Abstracts, p. 68). Katarzyna Ostrowska, Małgorzata Machaj, Małgorzata Pach, Aneta Wołek, Anna Zabrzeńska, Justyna Kalinowska-Tłuścik, Barbara Oleksyn <i>“Bis-(cycloamidin-2-yl)alkanes as the Proton Trap”.</i>	PO-I-46
20.	32 nd FEBS Congress Molecular Machines, Vienna, Austria, 7-12.07.2007, Abstract no. F1-19 (Book of Abstract p.269); FEBS J., 274; 269-269. Suppl. 1 Jul 2007. M. Rapała-Kozik, M. Olczak, A. Starosta, J. Soroka, K. Ostrowska, A. Kozik <i>“Structural modelling and site-directed mutagenesis of Zea mays hosphomethylpyrimidine kinase/thiamine phosphate synthase”.</i>	
21.	International Conference on Chemistry at the Service of Society “Why Chemistry?!” , Kraków, Polska, 2-5 grudzień 2007.	uczestnik
22.	VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź, 10-12. kwiecień 2008, Katarzyna Ostrowska, Krzysztof Jamroży, Katarzyna Szymoniak <i>„Synteza potencjalnych interkalatorów DNA, azotowych analogów Eliptycyny”.</i>	poster
23.	Doroczny LI Zjazd PTChem, Opole, 7-11 wrzesień 2008, Krzysztof Jamroży, Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Szymoniak <i>„Synthesis and spectroscopic properties of ellipticine’s nitrogen analogs”.</i>	poster
24.	22 nd Conference of the European Colloid and Interface Society, Kraków, Poland, August 31-September 5, 2008, Krzysztof Jamroży, Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Szymoniak <i>„Solvent effects in NMR spectra of nitrogen analogs of ellipticine”.</i>	poster
25.	The 14 th Biennial Meeting of the Society for Free Radical Research, Beijing, China, 18-19 October, 2008, M. Rapała-Kozik, E. Kowalska, K. Ostrowska, A. Kozik <i>„Oxidative stress-induced up-regulation of thiamine-synthesizing, thiamine-activating and thiamine diphosphate-dependent enzymes in yeast and plants”.</i>	PO-194

26.	X Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej (OSCO X), Łódź 16-18 marzec, 2015, Piotr Goszczycki, Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Stadnicka "Zastosowanie pochodnych 2-tienylowych jako potencjalnych grup jonoforowych w fluorescencyjnych receptorach jonów metali" P-077, Katarzyna Ostrowska, Bogdan Musielak, Faustyna Iwańska, Edward Szneler, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka "Otrzymywanie i właściwości spektralne pochodnych pirolochinoksaliny i pirolopirydo-pirazyń, fluorescencyjnych receptorów jonów cynku", K-35.	P-077, K-35
27.	21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC 2015), Kraków, 5-9 lipca 2015, Piotr Goszczycki, Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Stadnicka, Marlena Gryl "Unexpected pleochroism of zinc complex with N,N-bis(thiophen-2-ylmethyl)-3-aminopropyl group integrated with pyrrolo[2,3-b]quinoxaline".	PO-033
28.	"XLIV Ogólnopolska Szkoła Chemii „Poznaj Naszą Chemię!” maj 2016 Warszawa, Majka Duda, Piotr Goszczycki, Katarzyna Ostrowska "Zastosowanie grupy N,N-dimetylopirydyloetylenodi-aminowej jako grupy jonoforowej w fluorescencyjnym rozpoznawaniu jonów cynku i gadolinu."	poster
29.	CE School on Physical Organic Chemistry "Movement in Chemistry", 06-10 czerwiec 2016 Wrocław-Przesieka, Katarzyna Ostrowska, Bogdan Musielak, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka "E/Z Isomerization of N-Alkyl/Aryl Pyrroloquinoxaline Derivatives, Fluorescent Sensor for Metal Ions."	PP-22
30.	ICES 2016, International Conference on Signals and Electronic Systems, 5-7. wrzesień 2016, Kraków, Tomasz Zieliński, Katarzyna Ostrowska "Application of Bertocco-Yoshida Interpolated DFT Algorithm to NMR Data Analysis."	uczestnik

4.3. Recenzje artykułów w czasopismach międzynarodowych

<i>Monatshefte für Chemie:</i>	4
<i>Sensors and Actuators B:</i>	1
<i>ACS Catalysis:</i>	1
<i>SynLett</i>	1
<i>Inorganic Chemistry</i>	1

4.4. Współpraca naukowa

L.p.	Ośrodek Badawczy
1.	Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Zakład Biochemii Porównawczej i Bioanalitiky, dr hab. Maria Rąpała-Kozik Współpraca w ramach identyfikacji metodą spektrometrii masowej nowych fluorescencyjnych receptorów jonów metali oraz ich kompleksów. 'Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Luminescent Zinc and Cadmium Complexes Containing 2-Pyridyl-Substituted Pyrrolo[2,3-b]quinoxaline', <i>Polyhedron</i> , 2017 , 32(3), 187-192. Współpraca w ramach identyfikacji metodami spektroskopowymi Uv-vis i fluorescencji niskocząsteczkowych peptydów.
2.	Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Informatyki Elektroniki i Telekomunikacji, Katedra Telekomunikacji, Prof. dr hab. Tomasz Zieliński Analiza składowych częstotliwościowych sygnałów fid - dekompozycja na składowe o różnych częstotliwościach. 'Application of Bertocco-Yoshida Interpolated DFT Algorithm to NMR Data Analysis' <i>ICES 2016 (Web of Science)</i> , Book Series: International Conference on Signals and Electronic System, 2016 , 63-67. 'Fast MinMax Energy-Based Phase Correction Method for NMR Spectra with Linear Phase Distortion' <i>J. Magn. Reson.</i> , 2017 , 281, 104-117.
3.	CNR-ISTM, Istituto di Scienza e Tecnologia Molecolari, via C. Golgi 19, 20133 Milano, Italy, Prof. Davide Ceresoli Współpraca w ramach identyfikacji metodami obliczeniowymi DFT typu agregacji w roztworze i sieci krystalicznej. ' π - π Induced Aggregation and Single Crystal Fluorescence Anisotropy of 5,6,10b-Triaza-acephenanthrylene' <i>IUCr</i> , praca w recenzji.

5. Działalność dydaktyczna

5.1. Promotorstwo prac magisterskich, kierunek Chemia

L.p.	Student	Temat pracy magisterskiej/wspólna publikacja	Rok akademicki
1.	Katarzyna Szymoniak	„Synteza pochodnych pirolo[2,3-b]chinoksaliny” <i>Heterocycles</i> , 2008 , 75, 2275-2282. <i>Tetrahedron</i> , 2011 , 67, 5219-5227.	2002/2003
2.	Beata Lipka	"Synteza i badanie reaktywności pochodnych 4-amino-pirolidyno-2,3,5-trionu"	2003/2004
3.	Joanna Tołyż	"Reakcje nitrylowych pochodnych kwasów karboksylowych"	2003/2004

4.	Anna Zabrzeńska	"Synteza i badanie reaktywności bis-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-ylo)alkanów" <i>Monatsh. Chem.</i> , 2007 , 138, 1273-1277. <i>Monatsh. Chem.</i> , 2008 , 139, 543-548.	2004/2005
5.	Małgorzata Pach	"Synteza i badanie reaktywności 1,2-bis-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-ylo)etanu oraz 1,2-bis-(1,4,5,6-tetrahydropiryimidyn-2-ylo)etanu" <i>Monatsh. Chem.</i> , 2007 , 138, 1273-1277. <i>Monatsh. Chem.</i> , 2008 , 139, 543-548.	2004/2005
6.	Aneta Wołek	"Optymalizacja warunków syntezy bis-(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-ylo)alkanów i pochodnych 5-iminopirolidyno-2-onu wychodzących z bisnitryli" <i>Monatsh. Chem.</i> , 2007 , 138, 1273-1277.	2005/2006
7.	Małgorzata Machaj	"Optymalizacja warunków syntezy bis-(1,4,5,6-tetrahydropiryimidyno-2-ylo)alkanów oraz pochodnych 2,5-diiminopirolidyny" <i>Monatsh. Chem.</i> , 2007 , 138, 1273-1277.	2005/2006
8.	Monika Zegar	"Zastosowanie soli tribromku bis-(cykloamidyno-2-ylo)alkanów w reakcji bromowania" <i>Monatsh. Chem.</i> , 2008 , 139, 543-548.	2006/2007
9.	Daniel Długosz	"Synteza i zastosowanie semicyklicznych amidyn oraz bis-(cykloamidyn-2-ylo)alkanów" <i>Monatsh. Chem.</i> , 2008 , 139, 543-548.	2006/2007
10.	Piotr Goszczycki	"Zastosowanie pochodnych 2-tienylowych jako grup jonoforowych w fluorescencyjnych receptorach jonów cynku" <i>J. Mol. Struct.</i> , 2017 1146, 337-346.	2013/2014
11.	Ewa Ćwierz	"Synteza i badanie właściwości fizykochemicznych metylowych, formylowych i karboksylowych pochodnych pirolochinoksaliny"	2014/2015
12.	Beata Gatlik	"Synteza fluorescencyjnych receptorów jonów cynku, pochodnych pirolo-chinoksaliny"	2014/2015
13.	Sławomir Strzelec	"Zastosowanie pochodnych pirolopirazyń do rozpoznawania aminokwasów".	2016/2017

5.2. Propozycja tematu i opieka nad pracami magisterskimi, kierunek Chemia

L.p.	Student	Temat pracy magisterskiej/wspólna publikacja	Rok akademicki
1.	Grzegorz Żuchowski	„Badanie reaktywności pochodnych 3-benzoilo-2,4,5-pirolidynotrienu z difunkcyjnymi reagentami” (Promotor dr hab. Barbara Zaleska) <i>Monatsh. Chem.</i> , 1999 , 130, 555-562.	1994/1995
2.	Edyta Piegza	"Biodegradacja 2,4-bis[metoksyfenilo]-2,4-ditiookso-1,3-ditia-2,4-difosfetu (Odczynnik Lawesson) przez bakterie <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> DSM 504" (Promotor prof. dr hab. Ryszard Pado) <i>Eur. J. Org. Chem.</i> 2012 , 19, 3636-3646.	2004/2005
3.	Alicja Kaźmierska	"Regioselektywna synteza układu pirydo[2,3-b]pirolo[3,2-e]pirazyń, będącego potencjalnym interkalatorem" (Promotor dr Anna Kolasa) <i>New J. Chem.</i> , 2014 , 38, 213-226.	2009/2010
4.	Aleksandra Chechelska	"Synteza i charakterystyka nitro-pirolo[2,3-b]chinoksalin oraz pochodnych benzo[a]fenoksazyny jako potencjalnych sensorów jonów metali" (Promotor dr Jarosław Wilamowski)	2014/2015

5.3. Promotorstwo prac licencjackich, kierunek Chemia

L.p.	Student	Temat pracy licencjackiej	Rok akademicki
1.	Magdalena Szczurek	„Regioselektywna synteza pochodnych pirydo[2,3-b]pirolo[3,2-e]pirazyń-2-onu	2010
2.	Ewa Ćwierz	„Fluorescencyjne sensory jonów kadmu"	2012
3.	Beata Gatlik	"Fluorescencyjne sensory cynku"	2012
4.	Natalia Tatrzańska	"Fluorescencyjne sensory jonów miedzi (II)"	2012
5.	Damian Jodłowski	"Zastosowanie pochodnych 8-hydroksychinolin w fluorescencyjnych sensorach jonów metali przejściowych"	2014
6.	Łukasz Indyka	"Synteza i przebadanie własności spektrofotometrycznych pochodnych 3-formylochromonu – fluorescencyjnych receptorów jonów metali"	2014
7.	Faustyna Iwańska	"Pochodne 8-aminochinolin jako fluorescencyjne receptory jonów cynku"	2014

5.4. Propozycja tematu i opieka nad pracami licencjackimi, kierunek Chemia

L.p.	Student	Temat pracy licencjackiej	Rok akademicki
------	---------	---------------------------	----------------

1.	Mateusz Garbacz	„Opracowanie metody rozdzielenia mieszaniny pochodnych 6/7-nitro-pirolu[2,3-b]chinoksalin oraz zbadanie ich właściwości spektralnych” (Promotor dr hab. Barbara Rys)	2015
2.	Ewelina Klucznik	„Synteza i właściwości spektralne pochodnych 1-(4-nitrofenylo)-pirolu[2,3-b]chinoksaliny” (Promotor dr hab. Barbara Rys)	2016

5.5. Promotorstwo prac licencjackich, kierunek Ochrona Środowiska

L.p.	Student	Temat pracy licencjackiej	Rok akademicki
1.	Karolina Klimczyk	„Synteza potencjalnie aktywnych fungicydów, pochodnych 2,3-diaminopirydyny”	2002
2.	Sylwia Bugajska	„Synteza potencjalnie aktywnych pestycydów, pochodnych 5,6-diaminouracylu”	2002
3.	Edyta Piegza	„Zastosowanie w syntezie organicznej i utylizacja odczynnika Lawessona”	2003
4.	Ewelina Lorek	„Zastosowanie i synteza semicyklicznych pochodnych amidyny”	2004

5.6. Promotorstwo mini projektów badawczych kierunek Chemia

L.p.	Student	Temat mini projektów badawczych	Rok akademicki
1.	Anna Zabrzeńska	„Reakcje przeprowadzone przy udziale 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzochinonu (DDQ) i siarki”	2004
2.	Małgorzata Pach	„Reakcje acylowania pochodnych bis-imidazolidyn i bis-tetrahydro-pirydyny”	2002
3.	Aneta Wołek	„Synteza N-halogenoamin”	2005
4.	Małgorzata Machaj	„Reaktywność N-halogenoamin”	2005
5.	Daniel Długosz	„Zastosowanie reakcji Mannicha w syntezie organicznej”	2007
6.	Monika Zegar	„Zastosowanie soli tribromków amoniowych w syntezie organicznej”	2007
7.	Alicja Kaźmierska	„Synteza układu pirydo[2,3-b]pirolu[3,2-e]pirazyiny, będącego potencjalnym interkalatorem DNA”	2009
8.	Magdalena Szczurek	„Regioselektywna synteza pochodnych pirydo[2,3-b]pirolu[3,2-e]pirazyino-2-onu”	2010

5.7. Promotorstwo pracy doktorskiej

Promotor pomocniczy pracy doktorskiej Pana mgr Piotra Goszczyckiego "Optymalizacja właściwości spektralnych pochodnych pirolu[2,3-b]pirazyiny poprzez modyfikacje strukturalne".

Piotr Goszczycki, Katarzyna Stadnicka, Mateusz Z. Brela, Jarosław Grolik, Katarzyna Ostrowska *

'Synthesis, crystal structures, and optical properties of the π - π interacting pyrrolo[2,3-b]quinoxaline derivatives containing 2-thienyl substituent', *J. Mol. Struct.*, **2017** 1146, 337-346.

5.8. Kursy akademickie

- Laboratorium z chemii organicznej
 - dla studentów II roku ochrony środowiska, **koordynator pracowni**,
 - dla studentów I i II roku chemii,
 - dla studentów I roku biologii, kurs podstawowy,
 - dla studentów I roku biotechnologii,
 - dla studentów I roku neurobiologii.
- Konwersatoria z chemii organicznej:
 - dla studentów II roku ochrony środowiska,
 - dla studentów I i II roku chemii,
 - dla studentów I roku biotechnologii.

3. Seminarium z zastosowaniem metod spektroskopowych w określaniu struktury związków organicznych:
 - dla studentów II roku chemii, kurs podstawowy,
 - dla studentów III roku chemii, kurs dla zaawansowanych.
4. Wykład "Związki heterocykliczne w biochemii i medycynie" dla studentów III roku chemii medycznej.

5.9. Inne aspekty działalności dydaktycznej

L.p.	Forma działalności dydaktycznej
1.	Przygotowanie i opracowanie Sylabusu dla kursu WCh-OLo212-05-L Chemia organiczna - laboratorium.
2.	Przygotowanie kursu e-learningowego dla studentów II roku chemii i ochrony środowiska dostępnego na platformie Pegaz „Wprowadzenie do spektroskopii w podczerwieni”.
3.	Przygotowanie wykładu i zadań dla studentów III roku Chemii w ramach Projektu współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego: "Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni IR do określania struktury związków organicznych" cz. 2.
4.	Opracowanie 21 pytań testowych do egzaminu licencjackiego (2011).
5.	Opracowanie zajęć z podstaw chemii organicznej dla uczniów VIII Prywatne Akademickie Liceum Ogólnokształcącego w Krakowie - 60 godzin.
6.	Recenzje prac licencjackich kierunek chemia.
7.	Przygotowanie wykładu dla laureatów konkursu wiedzy chemicznej "Synteza i zastosowanie fluorescencyjnych sensorów jonów cynku", marzec 2015.

6. Działalność organizacyjna

L.p.	Działalność organizacyjna	Okres
1.	Sekretarz Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej na kierunek chemia na rok akademicki 1999/2000 Sekretarz	1.03-1.10.1999
2.	Udział w Komitecie Organizacyjnym dorocznego XLV Zjazdu PTChem, Kraków	9-13.09.2002
3.	Udział w przygotowaniu i opracowaniu graficznym posterów przedstawiających sylwetki i dorobek naukowy Profesorów Zakładu Chemii Organicznej prezentowanych w ramach obchodów 120-lecia Powstania Zakładu Chemii Organicznej UJ. Kraków, 2011	2011
4.	Udział w Stałej Rektorskiej Komisji ds. Hotelu Asystenckich i Spraw Mieszkaniowych	1.03.2008- 30.09.2012
5.	Udział w Stałej Rektorskiej Komisji Socjalnej w podkomisjach: <ul style="list-style-type: none"> • podkomisja ds mieszkaniowych • podkomisja ds zapomóg 	1.10.2012- 30.09.1016
6.	Udział w Stałej Rektorskiej Komisji Socjalnej w podkomisji ds zapomóg (przewodnicząca podkomisji)	1.10.2016 do chwili obecnej

7. Posumowanie dorobku naukowego

	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Razem
Liczba publikacji, w tym:	3	26	29
prace oryginalne	3	23	26
monografie rozdziały w książkach (SOS)	0	2	2
rozdziały w książkach dydaktycznych		2	2
jako pierwszy autor		12	12
jako autor korespondencyjny	0	15	15
Sumaryczny IF (zgodnie z rokiem 2016)	1,638	50,183	51,821
Liczba cytowań prac oryginalnych (Web of Science)	15	142	157

Liczba cytowań rozdziałów w SOS (SciFinder)		10	10
Liczba cytowań bez autocytowań	4	106	110
Indeks Hirscha	2	6	7
Liczba grantów KBN - realizowanych jako główny wykonawca		2	2

Katarzyna Ostrowska