



Politechnika Wroclawska

Dr inż. Agnieszka Wojciechowska
e-mail : agnieszka.wojciechowska@pwr.edu.pl
Tel. : 71 320 36 66
Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Załącznik 2 do wniosku
o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

w języku polskim

Wrocław 2016

Spis treści

	Str.
I. Dane personalne	3
II. Wykształcenie, posiadane stopnie naukowe, szkolenia	3
III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu, stażach naukowych i funkcjach pełnionych w miejscu pracy	4
IV Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki(Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311).....	6
IV. A. Tytuł osiągnięcia naukowego	6
IV. B. Lista publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	6
IV. C. Omówienie celu naukowego przeprowadzonych badań i osiągniętych wyników wraz z możliwościami ich zastosowań w ramach osiągnięcia naukowego.....	9
V Omówienie pozostałego dorobku naukowo-badawczego.....	35
V. A. Badania przeprowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora	35
V. B. Badania przeprowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora	35
V. C. Dalsze plany badawcze	36
VI Wskaźniki bibliograficzne	38
VII Omówienie aktywności naukowo-badawczej.....	41

I. Dane personalne :

Imię i nazwisko : **Agnieszka Wojciechowska**
Miejsce pracy : Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej
Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
Stanowisko: Adiunkt naukowo-dydaktyczny

II. Wykształcenie, posiadane stopnie naukowe, szkolenia :

1. Stopnie naukowe

doktor nauk chemicznych *Politechnika Wroclawska,*
Wydział Chemiczny, 2002 r. rozprawa pt.: „*Synteza, właściwości spektroskopowe i struktura związków kompleksowych zawierających jony chromu(VI)*”
promotor Prof. dr hab. M. Cieślak-Golonka

magister chemii *Politechnika Wroclawska,*
Wydział Chemiczny, 1997 r.
promotor Prof. dr hab. M. Cieślak-Golonka

2. Studia podyplomowe, kursy i szkolenia

od 04. 2016 *ANED, Ośrodek Szkolenia i Doskonalenia Nauczycieli, Wrocław*
„Kurs dla oświatowej kadry kierowniczej w zakresie zarządzania oświatą”

02 – 12. 2012 *Politechnika Wroclawska, Wydział Informatyki i Zarządzania*
„Zarządzanie projektem badawczym i komercjalizacja wyników badań”

07 – 12. 2009 *Agencja Rozwoju Innowacji Sp. z o. o ARI*
„Trening Trenerów - naucz się uczyć innych - poziom zaawansowany”, Certyfikat Trenera II stopnia

2003 – 2004 *Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu*
„Zarządzanie Jakością w Przedsiębiorstwie”
Praca pt.: „Wybrane problemy akredytacji szkolnictwa wyższego” - Audytor wewnętrzny systemu zarządzania jakością zgodnego z normą ENISO 9001:2000, TÜV Nord Polska

1996 – 1997 *Politechnika Wroclawska, Instytut Nauk Humanistycznych*
Zaoczne Studium Pedagogiczne,
Uzyskanie uprawnień pedagogicznych

3. Szkolenia zawodowe

2012 - 2014, *Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej, beneficjent programu Skills*
• Scientific Writing Training
• Workshop on Interdisciplinary Research
• Komercjalizacja Wyników Prac Badawczych

04. 2013, ECO INVEST Europoint Group oraz Centrum Transferu Technologii Medycznych Park Technologiczny, Kraków

projekt pt.: „Zarządzanie własnością intelektualną – klucz do sukcesu w relacjach nauki z biznesem”

- Finansowanie przedsięwzięć innowacyjnych

12.2012-03.2013, Wyższa Szkoła Zarządzania i Logistyki, Wrocław

projekt pt. „Komercjalizacja drogą do sukcesu”

- Ochrona własności intelektualnej (Nr certyfikatu CL 3287)
- Profesjonalny biznes plan (Nr certyfikatu CL 2542)

2010-2012 Politechnika Wroclawska, Wroclawskie Centrum Transferu Technologii (WCTT)

- Własność intelektualna. Zalecana ochrona czy konieczność – WCTT i NCBiR
- Prawo własności intelektualnej warunkiem sukcesu w projektach badawczych – RPK/WCTT
- Pomoc Publiczna - Instytut Rachunkowości i Podatków
- Biznes plan jako narzędzie niezbędne do pozyskiwania środków z UE – WCT

Uprawnienia Egzaminatora Okręgowej Komisji Egzaminacyjnej

Egzamin maturalny „Chemia”

Egzamin zawodowy „Technik analityk”

A. 59. Przygotowywanie sprzętu, odczynników chemicznych i próbek do badań analitycznych

A. 60. Wykonywanie badań analitycznych

A. 56. Organizacja i kontrolowanie procesów technologicznych w przemyśle chemicznym

A. 06. Obsługa maszyn i urządzeń przemysłu chemicznego

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu i stażach naukowych

1. Jednostki naukowe :

1997 – 2002	studia doktoranckie, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
10. 2002 – 09. 2004	asystent, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
od 10. 2004	adiunkt, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska

2. Jednostki dydaktyczne i przemysłowe :

02-06. 2002	XI Liceum Ogólnokształcące we Wrocławiu <i>nauczyciel</i>
10. 2006 – 02. 2009	Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Głogowie <i>wykładowca na kierunku Metalurgia</i>
9. 2009 – 01. 2010	Lab Analityka Spółka z o. o Brzeg Dolny <i>specjalista</i>
09. 2015 – 08. 2016	Zespół Szkół Akademickich Politechniki Wroclawskiej <i>nauczyciel</i>

3. Staże i szkolenia w zagranicznych i krajowych ośrodkach naukowych lub akademickich

1. **Szwecja**, 11. 2015 – *Umeå University*, The Chemical Biological Centre KBC –Vibrational Spectroscopy Course – tygodniowy pobyt
2. **Szwecja**, 04. 2015 - *Umeå University*, The Chemical Biological Centre KBC – dwutygodniowy staż
3. **USA**, 05–07. 2013 – *Berkeley University of California*, Hass School of Business and Department of Chemistry - dwumiesięczny staż
4. **Polska**, 04. 2013 – *Uniwersytet Wrocławski*, Wydział Chemii, Zespół Zastosowań Strukturalnych EPR kierowany przez Prof. dr hab. Julię Jeziorską – tygodniowy staż
5. **Niemcy**, 01. 2013 – *Instytut im. Fraunhofera w Dreźnie*, Instytut Technologii i Systemów Ceramicznych oraz Instytutu Transportu i Infrastruktury - wyjazdy studyjny
6. **Szwecja**, 12.2012 – *Umeå University*, The Chemical Biological Centre KBC –Vibrational Spectroscopy Course - tygodniowy pobyt
7. **Niemcy**, 11. 2012 – *Instytut im. Fraunhofera w Magdeburgu*, Instytut Pracy Fabrycznej i Automatyzacji – wyjazdy studyjny
8. **Wielka Brytania**, 07. 2010 – *The Grimsby Institute of Further and Higher Education* – szkolenie z zakresu nowoczesnych technik nauczania akademickiego – dwutygodniowy pobyt

4. Funkcje pełnione w miejscu pracy

- Członek Zespołu ds. Rozwoju Międzynarodowej Współpracy Naukowo – Badawczej PWr., powołanego przez Prof. dr hab. C. Madryasa, Prorektora ds. Rozwoju PWr., – 2016
- Członek Rady Wydziału Chemicznego PWr. – od 2014 r. do chwili obecnej

VI. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

VI. A. Tytuł osiągnięcia naukowego :

**„Połączenia koordynacyjne
kwasu (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowego (L-tyrozyny)
z jonami metali d-elektronowych”**

VI. B. Lista publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego :

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji pt.: „**Połączenia koordynacyjne kwasu (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowego (L-tyrozyny) z jonami metali d-elektronowych**” składający się z dziewięciu publikacji oraz jednego patentu, które zostały przedstawione w porządku chronologicznym. Mój wkład w powstawanie prac wynosi od 55% do 100%.

H1. A. Wojciechowska* J. Janczak, Z. Staszak, M. Duczmal, W. Zierkiewicz, J. Tokar, A. Ozarowski
Structural, spectroscopic, magnetic behavior and DFT investigations of L-tyrosinato nickel(II) coordination polymer, New J Chem. 39 (2015) 6813-6822.

Mój udział szacuję na 70 %. **IF = 3.086** Pkt. MNiSzW = 30 CI = 1

H2. A. Wojciechowska* J. Janczak, W. Zierkiewicz, A. Dylong, E. Matczak-Jon
Structural and spectroscopic properties and density functional theory (DFT) calculation of a linearly bridged zinc(II) L-tyrosinato complex, Polyhedron 85 (2015) 665-674.

Mój udział szacuję na 75 %. **IF = 2.011** Pkt. MNiSzW = 30 CI = 1

H3. A. Wojciechowska* A. Gağor, J. Jezierska, M. Duczmal,
Structural, spectroscopic and magnetic properties of a novel copper(II) L-tyrosinato complex, RSC Advances 4 (2014) 63150-63161.

Mój udział szacuję na 70 %. **IF = 3.840** Pkt. MNiSzW = 35 CI = 1

H4. A. Wojciechowska* A. Gağor, M. Duczmal, Z. Staszak, A. Ozarowski
L-Tyrosinato nickel(II) complex : synthesis and structural, spectroscopic, magnetic and biological properties of $2\{[Ni(L-Tyr)_2(bpy)]\} \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$, Inorg. Chem. 52 (2013) 4360-4371.

Mój udział szacuję na 65 %. **IF = 4.794** Pkt. MNiSzW = 40 CI = 9

H5. A. Wojciechowska* A. Gağor, R. Wysokiński, A. Trusz-Zdybek
Synthesis, structure and properties of $[Zn(L-Tyr)_2(bpy)]_2 \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$ complex, theoretical, spectroscopic and microbiological studies, J. Inorg. Biochem, 117 (2012) 93-102.

Mój udział szacuję na 75 %. **IF = 3.197** Pkt. MNiSzW = 35 CI = 5

H6. A. Wojciechowska* A. Kochel, M. Komorowska
Synthesis, crystal structure and spectroscopic studies of a novel five-coordinated Zn(II) ion complex with L-tyrosine and imidazole, Polyhedron, 30 (2011) 2361-2367.

Mój udział szacuję na 85 %. **IF = 2.057** Pkt. MNiSzW = 30 CI = 5

H7. A. Wojciechowska* M. Daszkiewicz, Z. Staszak, A. Trusz-Zdybek, A. Bienko, A. Ozarowski
Synthesis, crystal structure, spectroscopic, magnetic, theoretical and microbiological studies of a nickel(II) complex of L-tyrosine and imidazole, [Ni(Im)₂(L-Tyr)₂] · 4H₂O, Inorg. Chem. 50 (2011) 11532-11542.

Mój udział szacuję na **55 %**. **IF = 4.325** Pkt. MNiSzW = 40 CI = 27

H8. A. Wojciechowska* M. Daszkiewicz, A. Bienko
Polymeric Zn(II) and Cu(II) complexes with exobidentate bridging L-tyrosine : synthesis, structural and spectroscopic properties, Polyhedron 28 (2009) 1481-1489.

Mój udział szacuję na **70 %**. **IF = 2.207** Pkt. MNiSzW = 30 CI = 15

H9. A. Wojciechowska*
Kompleksy jonów metali z kwasem (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowym, Horyzonty Chemii (2014) 32-35.

Mój udział szacuję na **100 %**. **IF = 0** Pkt. MNiSzW = 0 CI = 0

H10. A. Wojciechowska*
Patent. Polska, nr 219472. *Sposób wytwarzania kompleksu trihydrat metanol di[bis((S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propano)(2,2'-dipirydyl)nikiel(II)]*

Mój udział szacuję na **100 %**. **IF = 0** Pkt. MNiSzW = 0 CI = 0

^a *Impact factor* podany jest dla roku opublikowania artykułu. W przypadku roku publikacji 2015 lub 2014 podana została ostatnia dostępna wartość IF.

* – Autor korespondujący.

** – Liczba cytowań (*Citation index*, CI) danego artykułu na dzień 3.05.2016 r.

*** – udziały % zostały oszacowane na podstawie przedstawionych oświadczeń współautorów prac.

SUMA **IF = 25.517** **Pkt. MNiSzW = 270**

IV. C. Omówienie celu naukowego przeprowadzonych badań i osiągniętych wyników wraz z możliwościami ich zastosowań w ramach osiągnięcia naukowego.

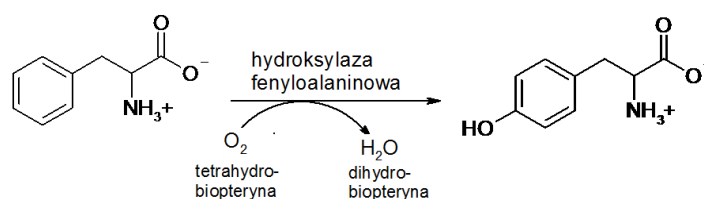
Przedstawiona rozprawa habilitacyjna pt. :

„Połączenia koordynacyjne kwasu (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowego (L-tyrozyny) z jonami metali d-elektronowych”

stanowi cykl 9 publikacji [H1-H9] wybranych ze względu na spójną tematykę z 43 prac mojego autorstwa i współautorstwa oraz jednego patentu [H10]. W cyklu prac H1-H10 zawsze jestem pierwszą autorką oraz autorką korespondującą. Wyniki związane z tematem rozprawy habilitacyjnej były prezentowane w formie posterów bądź komunikatów na konferencjach krajowych i międzynarodowych (w sumie 13 razy). Niniejszy komentarz do publikacji oraz opracowań patentowych przedstawiony jako autoreferat nie zawiera pełnego omówienia uzyskanych wyników ale stanowi ich zwięzłą charakterystykę. Tematyka badań oraz ich wyniki, przedstawione w pracach tworzących jednotematyczny cykl nie były przedmiotem mojej rozprawy doktorskiej.

IV. C. 1. Wprowadzenie

Badania przeprowadzone w Polsce pozwalają sądzić, że powiększenie tarczycy występuje na przeważającym obszarze kraju u ponad 10% osób dorosłych [1]. Odnotowuje się również coraz więcej zachorowań na nowotwory tarczycy, dlatego też od ponad trzech dekad trwają badania związane z hormonami tarczycy w zakresie medycyny, biotechnologii i chemii. Stwierdzono, że nieprawidłowa praca gruczołu tarczycowego związana jest bezpośrednio z deficytem kwasu (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowego, zwyczajowo nazywanego L-tyrozyną (L-Tyr), która jest prekursorem dwóch hormonów tarczycy : tyroksyny i trójjodotyroniny [2-3]. L-tyrozyna w organizmie syntezowana jest z L-feniloalaniny przy udziale enzymu 4-monooksygenazy feniloalaninowej (Schemat 1) [4].



Schemat 1. Synteza L-tyrozyny z L-feniloalaniny.

Katalityczna rola hydroksylazy jest zaburzona a przemiana L-feniloalaniny w L-tyrozynę zostaje zablokowana u osób cierpiących na fenylketonurię, chorobę uwarunkowaną genetycznie, która prowadzi do gromadzenia się w organizmie nadmiaru feniloalaniny. Deficyt L-tyrozyny w organizmie może prowadzić do niedoczynności tarczycy, niedoboru neurotransmiterów, zaburzenia funkcjonowania przysadki mózgowej, zaburzenia procesu melanogenezy oraz syntezy kolagenu.

Inną przyczyną zmniejszenia stężenia L-tyrozyny w płynach ustrojowych są naturalne procesy jej kompleksowania jonów metali. Doniesienia literaturowe potwierdzają, że w układach bionieorganicznych L-tyrozyna oraz jej bromo- i jodo- pochodne pełnią ważne funkcje jako ligandy ^[5-10] tworząc z jonami metali, szczególnie bloku *d*, związki koordynacyjne ^[11-15]. Pierwsze połączenie koordynacyjne tego aminokwasu otrzymane przez R. Hamalainen i współpracowników w 1977 roku zawierało jony niklu(II) a wzór to $[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[14b]. Znane L-tyrozynowe związki koordynacyjne wykazują nie tylko interesujące właściwości strukturalne, spektroskopowe czy magnetyczne, ale również jak wynika z nielicznych publikacji, aktywność biologiczną ^[15-19]. Pierwsze dane opublikowane w 2009 roku przez zespół M. S. Refata wykazały, iż związek $[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hamuje rozwój bakterii szczepu *Serratia*, podczas gdy czysta L-tyrozyna jest całkowicie nieaktywna ^[16]. L-tyrozynowy związek koordynacyjny niklu(II) hamuje wzrost grzybów zwierzęcych, *Aspergillus fumigates* i *Candida albicans* oraz roślinnych *Penicillium sp* w porównaniu z aktywnością powszechnie stosowanego leku przeciwgrzybiczego - *Flukonazolu*, ^[15-16]. Dodatkowo, połączenie koordynacyjne L-tyrozyny oraz toru(IV), którego aktywność badano względem szczepów *Staphylococcus aureus* i *E. coli* wykazywało również aktywność mikrobiologiczną w porównaniu do standardu – tetracykliny ^[16]. Stwierdzono również, iż związki kompleksowe zawierające L-tyrozinę oraz współligand z grupy diamin np. 2,2'-dipirydyl czy 1,10-fenantrolinę, wykazują dużą łatwość przyłączania się do DNA oraz właściwości przeciwnowotworowe ^[5].

Aktywność biologiczna powyższych związków jest znacząca i obiecująca, jednak brak strukturalnej analizy rentgenowskiej tych połączeń sprawia, iż mechanizmy aktywności biologicznych nie zostały jednoznacznie wyjaśnione. Budzi wątpliwości, czy formułowane na podstawie niejednoznacznej budowy strukturalnej propozycje tych mechanizmów są prawidłowe. Stąd wniosek, iż wiedza na temat właściwości biologicznych związków koordynacyjnych L-tyrozyny z jonami metali jest dalece niepełna i wymaga dalszych badań.

Synteza połączeń koordynacyjnych wymaga określenia optymalnych parametrów tj. stosunków stechiometrycznych jonów metali do ligandów oraz stężeń reagentów, doboru rozpuszczalników, ustalenie pH środowiska oraz wyboru odpowiednich soli jonów metali. Uzasadnione jest zatem prowadzenie badań dotyczących poznania warunków formowania się L-tyrozynowych związków kompleksowych metali w układach modelowych oraz charakterystyka strukturalna otrzymanych związków, ponieważ umożliwi to zrozumienie mechanizmów powstawania i właściwości takich połączeń koordynacyjnych w płynach ustrojowych organizmów żywych.

IV. C. 2. Cel naukowy

Głównym celem podjętych przeze mnie badań było określenie warunków kompleksowania jonów metali *d*-elektronowych przez kwas (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenilo)propanowy, L-tyrozynę, oraz otrzymanie nowych, niescharakteryzowanych dotąd krystalicznych L-tyrozynowych związków koordynacyjnych. Skoncentrowałam się na korelacji budowy strukturalnej, właściwości fizykochemicznych z aktywnością biologiczną związków poprzez przeprowadzenie ich badań strukturalnych, spektroskopowych, magnetycznych oraz biologicznych.

Przeprowadzone badania oraz uzyskane wyniki dla zsyntezowanych w formie monokryształów związków kompleksowych jonów metali z anionami L-tyrozynowymi są ważne dla zrozumienia mechanizmu oddziaływania L-tyrozyny z jonami metali na poziomie molekularnym. Właściwości L-tyrozyny, a szczególnie jej właściwości kompleksotwórcze zwróciły uwagę również innych ośrodków badawczych na świecie, ale są pierwszymi realizowanymi w Polsce. Moje badania wpisują się w aktualny nurt badań w zakresie chemii koordynacyjnej, jak również wychodzą naprzeciw problemom z zakresu endokrynologii.

Realizacja celów badawczych obejmowała :

- zbadanie reaktywności L-tyrozyny w stosunku do jonów metali *d*-elektronowych (Zn(II), Cu(II), Ni(II)) oraz roli współligandów;
- określenie optymalnych warunków eksperymentalnych przeprowadzonych syntez oraz analizę właściwości fizykochemicznych związków wynikających z monodentnej, chelatowej (N, O), mostkowej (O, O') oraz mieszanej chelatowo-mostkowej (N, O, O') koordynacji aminokwasu;
- otrzymanie nowych związków koordynacyjnych jonów metali *d*-elektronowych z anionami L-tyrozynowymi;
- określenie budowy związków koordynacyjnych na poziomie molekularnym i elektronowym w zależności od sposobu koordynacji jonów metali przez ligandy na podstawie korelacji danych geometrycznych (uzyskanych dzięki badaniom rentgenostrukturalnym kryształów) i wyników analizy widm elektronowych kompleksów w fazie stałej i w roztworach w zakresie przejść elektronowych typu *d-d* oraz badań magnetycznych.

Do osiągnięcia w/w celów zostały zastosowane następujące techniki badawcze :

- *rentgenografia strukturalna* – pomiar, rozwiązanie i udokładnienie struktury krystalicznej;
- *spektroskopia oscylacyjna (FT-IR)* - pomiar widm w zakresie 4000-50 cm⁻¹;

-
- *spektroskopia Ramana* - pomiar widm w zakresie $50\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$;
 - *spektroskopia elektronowa NIR-Vis-UV* – pomiar widm w zakresie $5000\text{-}50000\text{ cm}^{-1}$ dla związków w fazie stałej (widma refleksyjne), w tym pojedynczych kryształów w temp. 293 K oraz roztworów (widma absorpcyjne);
 - *spektroskopia paramagnetycznego rezonansu elektronowego (EPR i HFEPR)* ;
 - *badania magnetyczne* ;
 - *obliczenia kwantowo-chemiczne (DFT)* ;
 - *badania aktywności biologicznej na liniach komórkowych* ;
 - *badania aktywności przeciwgrzybiczej i przeciwbakteryjnej.*

Do realizacji niektórych badań zaangażowani byli również specjaliści z innych jednostek naukowo-badawczych, polskich jak i zagranicznych, którzy tworzyli zespoły naukowe realizujące poszczególne etapy badań finalnie zakończone publikacjami.

Omówienie wyników badań

Podstawą wyłonienia poszczególnych grup połączeń koordynacyjnych była konfiguracja elektronowa orbitalu *d* jonów metali. Ustalenie molekularnej budowy sfery koordynacyjnej dokonane zostało przy zastosowaniu różnych technik badawczych z zakresu spektroskopii elektronowej NIR-VIS-UV. W szczególności, analiza widm elektronowych dotyczyła poszukiwań przejawów odkształcenia geometrii otoczenia centrum metalicznego, rozszczepieniu oraz asymetrii pasm typu *d-d* związanych z przejściami elektronowymi pomiędzy stanami energetycznymi elektronów typu *d* rozszczepionymi (rozróżnionymi) pod wpływem pola krystalicznego różnorodnie skoordynowanych anionów L-tyrozynowych i współligandów.

a) związki koordynacyjne anionu L-tyrozynowego z jonami niklu(II) (d^8)

Grupę L-tyrozynowych kompleksów niklu(II) tworzą trzy związki o wzorach $[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(\text{Im})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) ($\text{Im} = \text{imidazol}$) (Rys. 1) [**H7**], $2\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(2,2'\text{-bpy})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) ($2,2'\text{-bpy} = 2,2'\text{-dipirydył}$) (Rys. 1) [**H4, H10**], $\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) ($4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-dipirydył}$) (Rys. 1) [**H1, H9**] spośród których (**1**) oraz (**2**) to związki jednordzeniowe podczas gdy (**3**) jest polimerem koordynacyjnym.

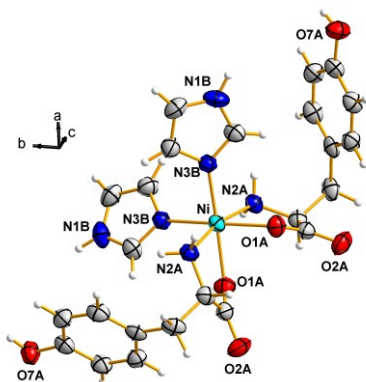
W związku $[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(\text{Im})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**) centra niklowe połączone są łańcuchem opartym na wiązaniach wodorowych $\text{N}(1\text{B})\text{-H}(1\text{B}) \cdots \text{O}(1\text{W})$ oraz $\text{O}(1\text{W})\text{-H}(1\text{W}1) \cdots \text{O}(2\text{A})^{(\text{ii})}$, jednak ze względu na duże odległości $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ izolowanych centrów (9.380 oraz 9.862 Å) nie obserwuje się między nimi wymiany magnetycznej.

W kryształach $2\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(2,2'\text{-bpy})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) system wiązań wodorowych $\text{N}2\text{-H}2\text{A} \cdots \text{O}2^{\text{i}}$ oraz $\text{N}1\text{-H}1\text{A} \cdots \text{O}4^{\text{v}}$ pełni bardzo ważną rolę w tworzeniu supramolekularnej helikalnej struktury, co sprawia iż krótkie odległości $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ między centrami metalicznymi (*ca.* 5.8 Å) zapewniają słabe oddziaływania antyferromagnetyczne a zestaw parametrów pola krystalicznego jest uzupełniony przez parametr spinowo-orbitalny $\zeta = 570 \text{ cm}^{-1}$ otrzymany z symulacji namagnesowania w funkcji temperatury i natężenia pola magnetycznego.

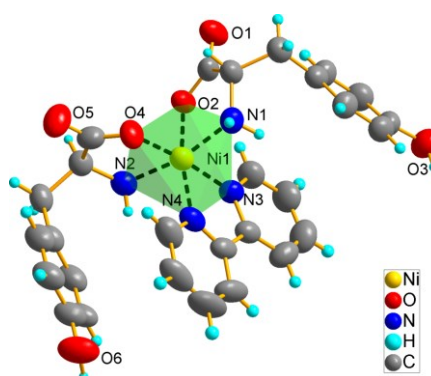
W kryształach $\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) centra niklowe są połączone w łańcuch koordynacyjny przez cząsteczki 4,4'-bpy o odległość $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ 11.452 Å. Nici polimeru połączone są łańcuchem opartym na kombinacji wiązań wodorowych $\text{Ni-O}11\text{-C}11\text{-O}^{\text{ii}} \cdots \text{H}21\text{A-N}21\text{-Ni}$ w którym odległość izolowanych centrów $\text{Ni} \cdots \text{Ni}$ wynosi 8.556 Å. Obecność łańcucha łączącego izolowane centra niklowe zapewnia bardzo słabą wymianę magnetyczną między nimi. Wartości parametrów Hamiltonianu spinowego otrzymane z analizy pomiarów właściwości magnetycznych $g_x = 2.162$, $g_y = 2.155$ oraz $g_z = 2.189$ pozostają w dobrej zgodności z wartościami otrzymanymi z analizy widm HFEPR ($g_x = 2.162(3)$, $g_y = 2.157(3)$, $g_z = 2.190(5)$) w wysokim polu magnetycznym.

W każdej strukturze dwa aniony L-tyrozynowe chelatują jon niklu(II) poprzez karboksylanowe atomy tlenu oraz atomy azotu grup aminowych w pozycji *cis*- w (**1**) i (**2**), oraz w pozycji *trans*- w (**3**) względem siebie. Długości wiązań Ni-O , $\text{N}(\text{L-Tyr})$ wzrastają w kolejności (**3**) < (**2**) < (**1**), która jest zależna od rodzaju i sposobu koordynacji współliganda (Tabela 1). Atomy donorowe anionów L-tyrozynowych O, N oraz atomy N współligandów ((**1**) - Im; (**2**) - 2,2'-bpy; (**3**) - 4,4'-bpy) tworzą otoczenie o symetrii odkształconych oktaedrów o chromoforach *cis*- / *trans*- $[\text{NiN}_2\text{N}_2'\text{O}_2]$ (Tabela 1).

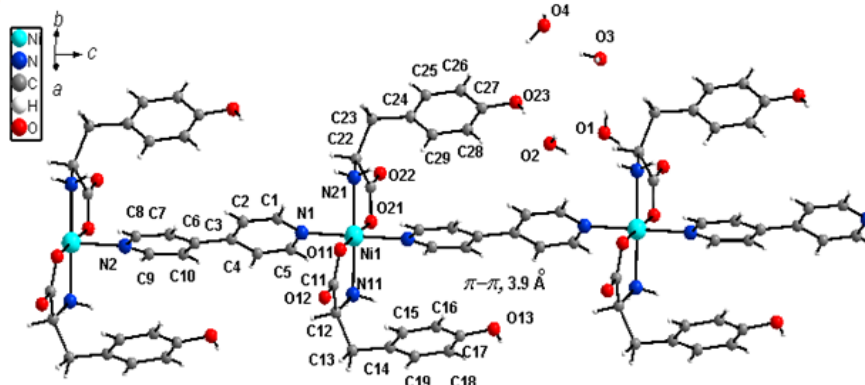
(1)



(2)



(3)



Rys. 1. Budowa sfer koordynacyjnych dla $[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(\text{Im})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1), $2\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(2,2'\text{-bpy})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (2) oraz $\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) [H7, H4, H10, H1, H9].

Tabela 1. Zestawienie długości (Å) wiązań w sferach koordynacyjnych niklu(II) w związkach (1), (2) oraz (3) wraz z wartościami parametru T.

	(1) [H7]	(2) [H4, H10]	(3) [H1, H9]
	<i>cis</i> -NiN ₂ N ₂ 'O ₂	<i>cis</i> -NiN ₂ N ₂ 'O ₂	<i>trans</i> -NiN ₂ N ₂ 'O ₂
Ni-O(1A)	2.0894(14)	Ni1—O2	2.048 (3)
Ni-N(2A)	2.0905(16)	Ni1—N1	2.086 (3)
		Ni1—O4	2.055 (3)
		Ni1—N2	2.069 (3)
Ni-N(3B)	2.0703(16)	Ni1—N3	2.095 (4)
		Ni1—N4	2.082 (4)
			Ni1—N2 ⁱ
			2.183(4)
	T = 0.995	T = 0.996	T = 0.945

T – parametr tetragonalności, liczony jako $T = R_{\text{int}}/R_{\text{out}}$ gdzie R_{int} to średnia długości wiązań w płaszczyźnie niklu(II); R_{out} to średnia długości wiązań poza płaszczyznowych.

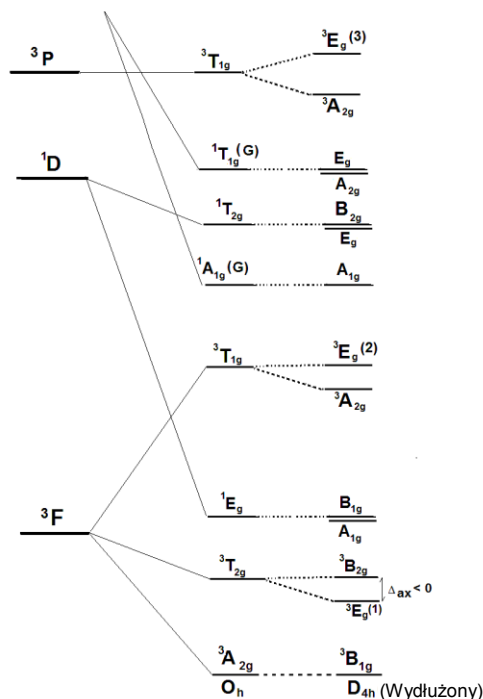
Miarą liczbową odkształcenia idealnego oktaedru w kierunku wydłużonego (*ang. elongated*) lub skróconego aksjalnie (*ang. compressed*) oktaedru jest parametr tetragonalności T, który definiuje się jako $T = R_{\text{int}}/R_{\text{out}}$ gdzie (R_{int}) oraz (R_{out}) to średnia długość wiązań w płaszczyźnie jonu metalu oraz średnia długość wiązań poza płaszczyznowych [20].

Tetragonalna deformacja geometrii oktaedrycznej otoczenia jonu metalu w strukturach (1) i (2) jest zbliżona, ponieważ wartości parametru tetragonalności T wynoszą odpowiednio 0.995 (1) oraz 0.996 (2) i są relatywnie niskie w porównaniu z innymi L-tyrozynowymi związkami koordynacyjnymi niklu(II) (Tabela 1 oraz 2). Najbardziej zdeformowane tetragonalnie jest otoczenie niklu(II) w związku o wzorze *trans*-[Ni(L-Tyr)₂(4,4'-bpy)] (3) charakteryzując się najniższą wartością parametru T wynoszącą 0.945.

Tabela 2. Wartości parametru T dla wszystkich znanych L-tyrozynowych związków koordynacyjnych niklu(II) o symetrii pseudo-oktaedrycznej.

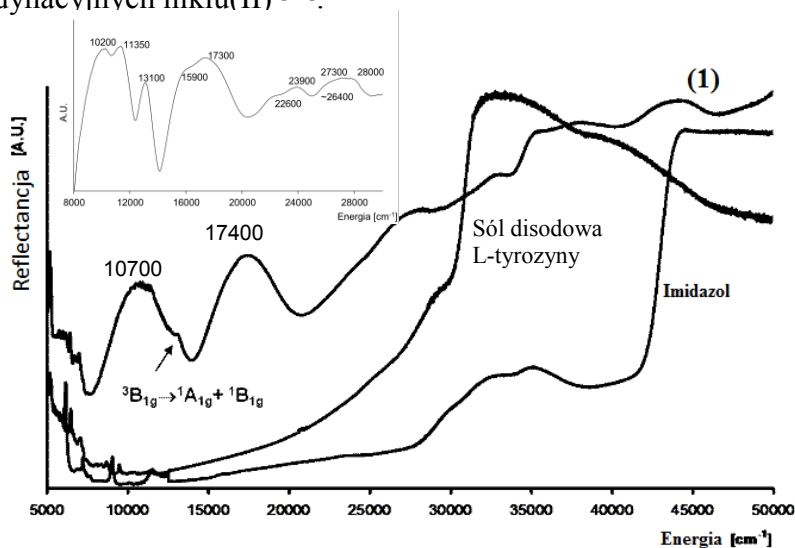
Związek	Chromofor	T
$2\{[\text{Ni}(\text{L-Tyr})_2(2,2'\text{-bpy})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (2) [H4, H10]	NiN ₂ N ₂ 'O ₂	0.996
[Ni(L-Tyr) ₂ (Im) ₂]·4H ₂ O (1) [H7]	NiN ₂ N ₂ 'O ₂	0.995
[Ni(L-Tyr) ₂ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O [21a]	NiN ₂ O ₂ O' ₂	0.985
[Ni(L-Tyr)(C ₆ H ₁₈ N ₄)]I·2H ₂ O [21b]	NiN ₂ N' ₂ O ₂	0.973
{[Ni(L-Tyr) ₂ (4,4'-bpy)]·4H ₂ O} _n (3) [H1, H9]	NiN ₂ N ₂ 'O ₂	0.945

Widma elektronowe związków koordynacyjnych niklu(II) w fazie stałej składają się z dwóch pasm odpowiadających przejściom elektronowym typu *d-d* o maksimach *ca.* 10700 cm⁻¹ i 17400 cm⁻¹ (1), 10470 cm⁻¹ i 17350 cm⁻¹ (2) oraz 11000 cm⁻¹ i 18000 cm⁻¹ (3). Pasma te są bardzo dobrze wykształcone i wykazują wyraźną asymetrię związaną z odkształceniem geometrii oktaedru w kierunku symetrii *D*_{4h} a nawet do *D*_{2h} (Rys. 2-4). Trzecie przewidywane pasmo odpowiadające przejściu elektronowemu typu *d-d* jest w każdym przypadku przykryte silną absorpcją ligandów wynikającą z przejść elektronowych $\pi \rightarrow \pi^*$ w anionie L-tyrozynowym oraz współligandach pierścieniowych. Analiza widm związków 1 oraz 2 w fazie stałej wykonana została na podstawie rozkładu konturu pasm typu *d-d* na składowe przejść elektronowych przy założeniu symetrii otoczenia jonu *D*_{4h} (1) oraz *D*_{2h} (2) z uwzględnieniem chromoforu niklu(II) *cis*-[NiN₂N₂'O₂] (Rys. 2 i 3). Chelatowa koordynacja cząsteczki 2,2'-bpy w związku 2 wymusza niższą symetrię otoczenia atomu centralnego w porównaniu z monodentną koordynacją dwóch cząsteczek imidazolu w związku 1. Diagram stanów energetycznych elektronów typu *d* dla konfiguracji *d*⁸ w polach ligandów o różnych symetriach przedstawia Schemat 2.



Schemat 2. Diagram rozszczepień poziomów energetycznych dla konfiguracji d^8 w polach ligandów o różnych symetriach.

Analizując widmo związku **1** przy założeniu geometrii wydłużonego oktaedru o symetrii D_{4h} stwierdziłam, iż składowe pasm typu $d-d$ odpowiadają następującym przejściom elektronowym $^3B_{1g} \rightarrow ^3E_g$, $^3B_{1g} \rightarrow ^3B_{2g}$ (I $d-d$) oraz $^3B_{1g} \rightarrow ^3A_g$, $^3B_{1g} \rightarrow ^3E_g$ (II $d-d$) dla których energie wynoszą odpowiednio 10200 cm^{-1} , 11350 cm^{-1} , 15900 cm^{-1} , 17300 cm^{-1} (Tabela 3) [H7]. Wartości energii przejść pozwoliły na obliczenie parametrów pola krystalicznego (Tabela 3): $Dq = 1130 \text{ cm}^{-1}$, $D_s = 434 \text{ cm}^{-1}$, $D_t = 132 \text{ cm}^{-1}$ oraz parametru Racaha $B = 865 \text{ cm}^{-1}$, które pozostają w dobrej zgodności z danymi otrzymanymi dla innym związków koordynacyjnych niklu(II) [22].

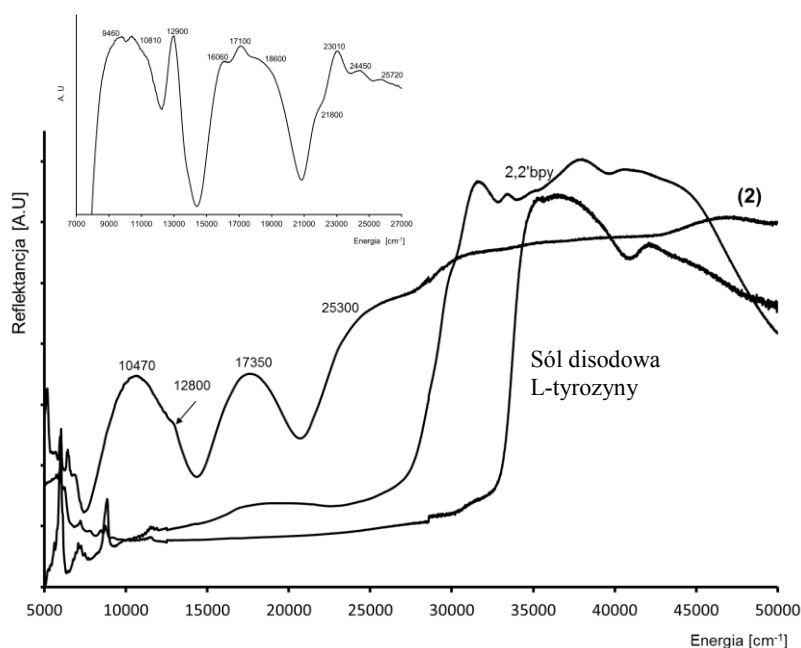


Rys. 2. Refleksyjne widmo elektronowe związku **1** oraz czystych ligandów (298 K) oraz efekt procesu filtracji pasm odpowiadających przejściom elektronowym typu $d-d$ w zakresie $8000-30000 \text{ cm}^{-1}$ [H7].

Wartość parametru rozszczepienia pola krystalicznego $10Dq$ jest bezpośrednio skorelowana z energią przejścia elektronowego ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$, która jest większa w stosunku do energii przejścia ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$, ponieważ znak parametru D_t jest dodatni a siła pola ligandów skoordynowanych aksjalnie jest mniejsza w stosunku do ligandów skoordynowanych ekwatorialnie.

Związek wykazuje aktywność mikrobiologiczną, ponieważ hamuje wzrost grzybów z gatunku *Penicillium verrucosum* oraz szczepów bakterii *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus subtilis* oraz *Serratia marcescens*.

Refleksyjne widmo elektronowe związku **2** jest podobne do widma związku **1**, jednak obserwuje się efekt przesunięcia pasm w kierunku niższych energii (*ang. red-shift*). Analiza filtracyjna ujawniła, iż pasma odpowiadające przejściom elektronowym typu *d-d* składają się z trzech składowych, co odpowiada poziomom energetycznym dla pola ligandów o symetrii D_{2h} . Na dwa pasma typu *d-d* składa się sześć przejść elektronowych ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_g$, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{3g}$ (I *d-d*) oraz ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{1g}$, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{3g}$ (II *d-d*), które są efektem rozszczepienia stanów elektronowych ${}^3T_{2g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ symetrii oktaedrycznej. Energie przejść wynoszą odpowiednio : 9460 cm^{-1} , 10650 cm^{-1} , 11210 cm^{-1} (I *d-d*) oraz 16060 cm^{-1} , 17100 cm^{-1} i 18600 cm^{-1} (II *d-d*) (Tabela 4) [H4]. Wartości parametrów pola krystalicznego Dq , D_s , D_t oraz Racaha B zostały policzone na podstawie energii czterech pierwszych przejść spinowo-dozwolonych 3E_g , ${}^3B_{2g}$, ${}^3A_{2g}$, 3E_g oraz dwóch spinowo-wzbronionych ${}^1A_{1g}$ oraz ${}^1B_{1g}$. Otrzymane wartości wynoszą : $B = 812\text{ cm}^{-1}$, ($C = 4B$), $Dq = 1066\text{ cm}^{-1}$, $D_s = 617\text{ cm}^{-1}$, $D_t = -93\text{ cm}^{-1}$.



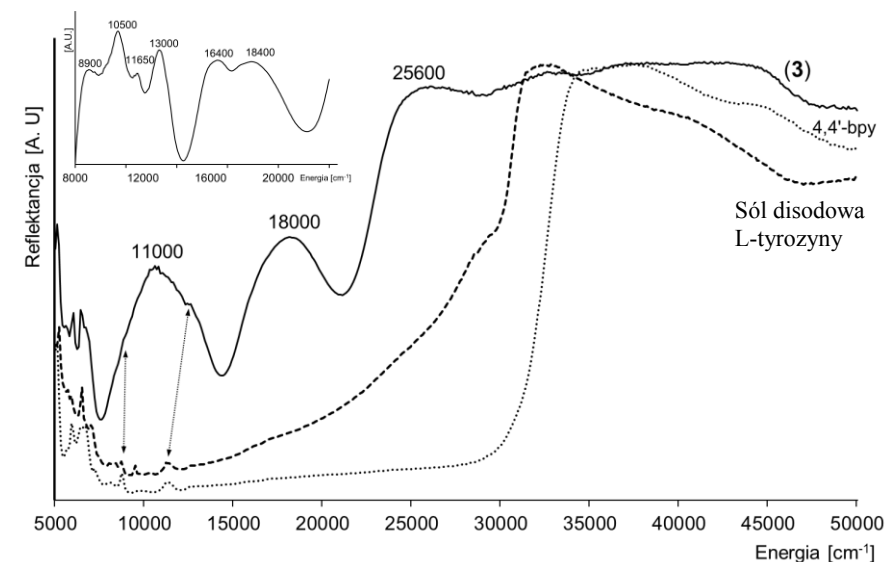
Rys. 3. Refleksyjne widmo elektronowe związku **2** oraz czystych ligandów (298 K) oraz efekt procesu filtracji pasm odpowiadających przejściom elektronowym typu *d-d* w zakresie $7000\text{-}27000\text{ cm}^{-1}$ [H4, H10].

Elektronowe widmo absorpcyjne związku **2** wykonane w DMSO składa się dwóch symetrycznych pasma o maksimach przy 10800 cm⁻¹ oraz 17700 cm⁻¹ [H4], które odpowiadają przejściom elektronowym typu *d-d*. Pasma nie są rozszczepione co wskazuje, iż otoczenie koordynacyjne niklu(II) pozostaje sześćo-koordynacyjne i przyjmuje symetrię *O_h* o chromoforze *cis*-[NiN₄O₂]. Pasma odpowiadają dwóm ³A_{2g}→³T_{2g}(³F) oraz ³A_{2g}→³T_{1g}(³F) spinowo-dozwolonym przejściom elektronowym. Przejście spinowo-wzbronione ³A_{2g}→¹E_g(¹D) przypisane zostało przegięciu o maksimum przy 12880 cm⁻¹. Obliczone wartości parametrów pola krystalicznego o symetrii *O_h* uwzględniając energie *I*-szego oraz *II*-ego przejścia elektronowego typu *d-d* oraz pierwszego przejścia spinowo-wzbronionego, wynoszą : *Dq* = 1065, *B* = 1121, *C* = 2295, *C/B* = 2.05 oraz obliczona wartość *III*-ego przejścia (³A_{2g}→³T_{1g}(³P)) to 31100 cm⁻¹. Wartość parametru Racaha *B* jest zdecydowanie większa od wartości otrzymanej dla izolowanego jonu niklu(II) a wartość *C/B* powinna się zawierać między 3-5. Dlatego też, wartość parametru rozszczepia pola krystalicznego *Dq* jest równa eksperymentalnej wartości energii przejścia ³A_{2g}→³T_{2g}(³F) [H4].

Aktywność mikrobiologiczna związku **2** jest raczej słaba, ponieważ związek hamuje jedynie wzrost bakterii szczepu *S. marcescens*.

W strukturze {[Ni(L-Tyr)₂(4,4'-bpy)]·4H₂O}_n (**3**) otoczenie koordynacyjne jonu Ni(II) to wydłużony oktaedr co jest spowodowane stosunkowo dużymi długościami wiązań Ni–N_{bpy} (2.161(4) Å, 2.183(4) Å) wynikającymi z obecności mostkującej cząsteczki 4,4'-bpy. Parametr *T* odzwierciedla stosunek długości wiązań, dlatego pośród wszystkich porównywanych związków niklu(II) jego wartość jest najmniejsza dla związku **3** (*T* = 0.945, Tabela 2). Analiza widma, przy założeniu wydłużonej geometrii oktaedrycznej (*D_{4h}*), wykazała iż pasma odpowiadające przejściom elektronowym typu *d-d* zawierają składowe związane z parami przejść elektronowych ³B_{1g} → ³E_g i ³B_{1g} → ³B_{2g}(³T_{2g}(F), *O_h*) oraz ³B_{1g} → ³A_{2g} i ³B_{1g} → ³E_g(³T_{1g}(F), *O_h*), których energie wynoszą odpowiednio 10500 cm⁻¹, 11650 cm⁻¹ oraz 16400 cm⁻¹, 18400 cm⁻¹ (Rys. 5). Pasma o maksimum przy 13000 cm⁻¹ jest związane z przejściami spinowo-wzbronionymi ³B_{1g} → ¹A_{1g} + ¹B_{1g}.

Wartości parametrów pola krystalicznego : *Dq* = 1170 cm⁻¹, *D_s* = 457 cm⁻¹, *D_t* = 130 cm⁻¹, *B* = 820 cm⁻¹ oraz *C* = 4.08 *B* są bardzo zbliżone do wartości otrzymanych dla związku **2**. Różnią się jedynie wartości parametru Racaha *B*, co wynika z *cis*-konfiguracji atomów N cząsteczek imidazolu w związku **1** w porównaniu z *trans*-konfiguracją atomów N cząsteczek 4,4'-bpy w związku **3**.



Rys. 4. Refleksyjne widmo elektronowe związku **3** oraz czystych ligandów oraz efekt procesu filtracji pasm odpowiadających przejściom elektronowym typu $d-d$ w zakresie $7000-27000\text{ cm}^{-1}$ [H1, H9].

Widmo absorpcyjne związku **3** w roztworze DMSO podobnie jak dla związku **2** przedstawia trzy nierozszczepione pasma odpowiadające przejściom elektronowym typu $d-d$ o maksimach przy 9900 cm^{-1} , 16250 cm^{-1} oraz 27250 cm^{-1} , co wskazuje na zmianę symetrii otoczenia jonu metalu z D_{4h} w fazie stałej na symetrię O_h w roztworze [H1]. Efekt jest spowodowany wymianą ligandów tj. rozerwaniem wiązania Ni–N_{bpy}, co skutkuje oderwaniem słabo związanych 4,4'-dipirydylowych atomów azotu i podstawieniem w ich miejsce cząsteczek wody lub cząsteczek DMSO koordynujących przez atomy tlenu. Bezwzględne teoretyczne wartości energii ($|\Delta E|$) oddziaływań niklu(II) oraz cząsteczki 4,4'-bpy oscylują wokół wartości ok. 17 kcal mol^{-1} , podczas gdy aniony L-tyrozynowe oddziałują z niklem(II) przez atomy azotu oraz tlenu silniej, ponieważ energia ich oddziaływań wynosi $|\Delta E| = 153\text{ kcal mol}^{-1}$. Zastąpienie cząsteczek 4,4'-bpy w roztworze przez koordynującą przez atom tlenu cząsteczkę DMSO jest bardzo prawdopodobne, ponieważ średnia wartość energii oddziaływania niklu(II) z cząsteczką DMSO wynosi $|\Delta E| = 23.6\text{ kcal mol}^{-1}$ i jest większa w porównaniu z $|\Delta E|$ dla cząsteczki 4,4'-bpy oraz wody ($|\Delta E| = 12.5\text{ kcal mol}^{-1}$) [H1].

Tabela 3. Rozszczepienie poziomów energetycznych dla konfiguracji d^8 w polu ligandów o symetrii O_h (stan podstawowy $^3A_{2g}$), D_{4h} (term podstawowy $^3B_{1g}$) oraz przypisanie przejść elektronowych w widmach związku **1** przy założeniu pola ligandów o symetrii tetragonalnej [22], [H7].

O_h	$^3T_{2g}(^3F)$ (I $d-d$)		$^1E_g(^1D)$	$^3T_{1g}(^3F)$ (II $d-d$)		$^1T_{2g}(^1D)$	$^1A_{1g}(^1G)$, $^1T_{2g}(^1D)$	$^1T_{1g}(^1G)$	$^3T_{1g}(^3P)$ (III $d-d$)					
D_{4h}	3E_g	$^3B_{2g}$	$^1A_{1g}+^1B_{1g}$	$^3A_{2g}$	3E_g	1E_g	$^1A_{1g}$, $^1B_{2g}$	$^1A_{2g}$	$^3A_{2g}$	3E_g	Dq	Ds	Dt	B
Refl. ^a	10700		13100	17400		-	24000	-	27900					
b	10200	11350	13100	15900	17300	22600	23900	26400	27300	28000	1130	434	132	865
Krys. ^a	11500		12950	17200		-	-	-	-	-				
b	10400	11800	13100	16500	18100	22400	24000	26000	-	-	1180	472	145	886
Roztw. ^{a, **}	9950 (29)		12950 (9)	16200 (27)		-	24950	-	28300					
b	10050		13200	16500		20800	24550	-	28000					

Wartości energii podane zostały w cm^{-1} .

Refl.- widmo refleksyjne ; Krys. – widmo absorpcyjne pojedynczego kryształu w 293 K; Roztw. – widmo absorpcyjne w DMSO;

^a wartość odczytana z widma ; ^b wartość odczytana po procesie filtracji;

* wartość molowego współczynnika ekstynkcji ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) podana została w nawiasach

Tabela 4. Rozszczepienie poziomów energetycznych dla konfiguracji d^8 w polu ligandów o symetrii O_h (stan podstawowy $^3A_{2g}$), D_{4h} oraz D_{2h} (term podstawowy $^3B_{1g}$) oraz eksperymentalne i teoretyczne wartości energii przejść elektronowych w widmach związku **2** [22], [H4, H10].

Symetria			Energia (cm ⁻¹)				
O_h	D_{4h}	$D_{2h}(C_{2''})$	Widmo refleksyjne		Pojedynczy kryształ(293 K)		Widmo absorpcyjne
Term podstawowy $^3A_{2g}$	Term podstawowy $^3B_{1g}$	Term podstawowy $^3B_{1g}$	b	Oblicz. ^c	b	*	b, d, e
$^3T_{2g}$ (F)	$^3B_{2g}$	3A_g	9460	9344	9350	9547	
	3E_g	$^3B_{3g}$	10650	10660	11000	11500	10650 (12)
		$^3B_{2g}$		11210	11034	11850	12210
1E_g (F)	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_g + B_{1g}$	12800	9475 + 12612	12850	12705	12900 (6)
$^3T_{1g}$ (F)	3E_g	$^3B_{3g}$	16060	16195	16100	16400	
	$^3A_{2g}$	$^3B_{1g}$	17100	17305	17000	17135	17650 (16)
		$^3B_{2g}$		18600	18918	18100	18385
$^1T_{2g}$ (D)	B_{2g}	A_g	21800	21516	21500	20735	
	E_g	B_{2g}		23010	23215		
		B_{3g}			23547		
$^1A_{1g}$ (G)	A_{1g}	A_g	24450	23873			

^a Wartości energii podane zostały podane w cm⁻¹ ; ^b energie wyznaczone z procesu filtracji ; ^c wartości obliczone zostały uzyskane przy założeniu symetrii D_{2h} oraz $Dq = 1066$ cm⁻¹, $Ds = 617$ cm⁻¹, $Dt = -93$ cm⁻¹; ^d symetria O_h ; ^e molowe wartości współczynnika ekstynkcji ϵ (dm³·mol⁻¹·cm⁻¹) przedstawione są w nawiasach; * energie uzyskane z rozkładu pasm na składowe Gaussowskie;

Tabela 5. Rozszczepienie poziomów energetycznych dla konfiguracji d^8 w polu ligandów o symetrii O_h (term podstawowy $^3A_{2g}$), D_{4h} (term podstawowy $^3B_{1g}$) oraz przypisanie przejść elektronowych w widmach związku **3** przy założeniu pola ligandów o symetrii tetragonalnej ^[22] [H1, H9].

O_h	$^3T_{2g}(^3F)$ (I $d-d$)		$^1E_g(^1D)$	$^3T_{1g}(^3F)$ (II $d-d$)		$^1T_{2g}(^1D)$	$^1A_{1g}(^1G), ^1T_{2g}(^1D)$		$^1T_{1g}(^1G)$	$^3T_{1g}(^3P)$ (III $d-d$)					
D_{4h}	3E_g	$^3B_{2g}$	$^1A_{1g}+^1B_{1g}$	$^3A_{2g}$	3E_g	1E_g	$^1A_{1g}, ^1B_{2g}$	$^1A_{2g}$	$^3A_{2g}$	3E_g	Dq	Ds	Dt	B	
Refl. ^a	11000		13000	18000		-	24000	-	2700						
^b	10500	11650	13000	16400	18400	22600	23900	26400	27300	27700	1170	457	130	820	
Roztw. ^{a,*}	9900 (32)		13200 (8)	16250 (29)		-	21300	-	27250		994			908	

Wartości energii podane zostały w cm^{-1} . Refl.- widmo refleksyjne ; Roztw. – widmo absorpcyjne w DMSO;

^a wartość odczytana z widma ; ^b wartość odczytana po procesie filtracji;

* wartość molowego współczynnika ekstynkcji ϵ ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$) podana została w nawiasach;

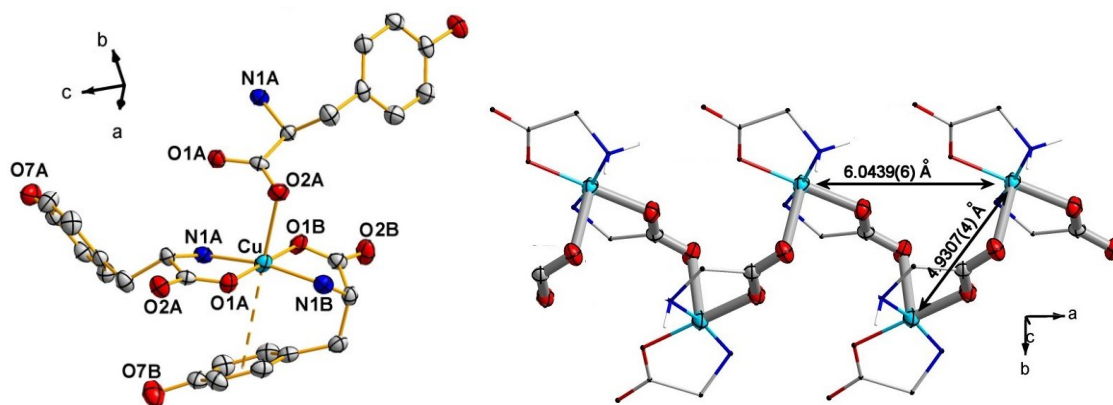
Podsumowanie wyników badań dla L-tyrozynowych związków kompleksowych niklu(II) (1 - 3) z trzema różnymi współligandami :

- dwa aniony L-tyrozynowe koordynują zależnie od współliganda w pozycji cis- bądź trans- względem siebie co implikuje powstanie związków monodentnych lub polimerów koordynacyjnych
- istnieje tendencja do tworzenia związków jednordzeniowych przy koordynacji typu cis-anionów L-tyrozynowych;
- centra metaliczne są połączone łańcuchem opartym na wiązaniach wodorowych, w którym odległości Ni...Ni wynoszą ca. 5.9 Å (2), 8.5 Å (3) oraz 9.4 Å (1), dlatego też w strukturze 2 między centrami metalicznymi występują słabe antyferromagnetyczne oddziaływania, w związku 3 słaba wymiana magnetyczna, natomiast w związku 1 brak jest wymiany magnetycznej między jonami Ni(II);
- otoczenie jonu niklu(II) dla wszystkich związków w fazie stałej przyjmuje symetrię pseudo-oktaedryczną;
- w widmach elektronowych fazy stałej obserwuje się efekt tzw. „red-shift” wynikający z wpływu rodzaju liganda zgodnie szeregiem $1m$ (1) < 2,2'-bpy (2) < 4,4'-bpy (3);
- energia przejścia spinowo-wzbronionego ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1B_{1g}$ jest niezależna od rodzaju ligandu pomocniczego;
- w roztworach DMSO związki 2 i 3 podobnie jak w fazie stałej zachowują sześćko-koordynacyjne otoczenie wokół jonów niklu(II), uzyskiwane przez zastąpienie cząsteczek współligandów przez cząsteczki DMSO lub wody, a uzyskana geometria jest bardziej regularna względem symetrii obserwowanej w fazie stałej;
- aniony L-tyrozynowe są silniej związane z jonem metalu w porównaniu z innymi ligandami np.: 4,4'-bpy, H₂O, DMSO;
- wszystkie związki kompleksowe niklu(II) wykazują aktywność mikrobiologiczną.

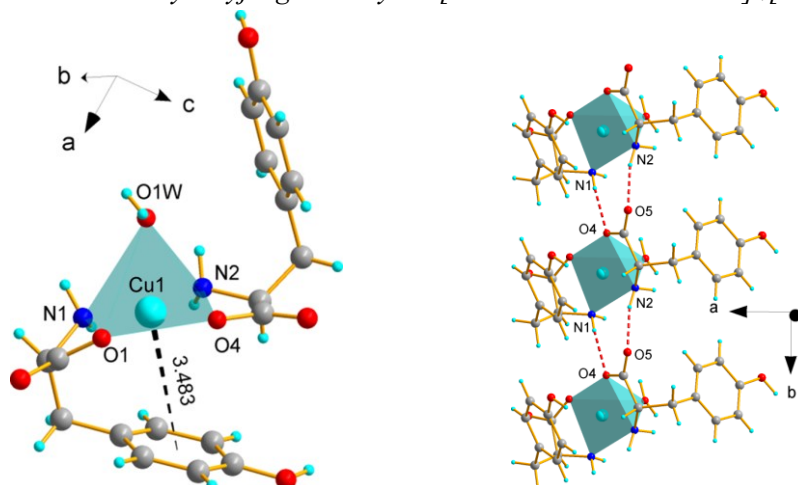
b) związki koordynacyjne anionu L-tyrozynowego z jonami miedzi(II) (d^9)

Aniony L-tyrozynowe koordynują jony miedzi(II) tworząc stabilne kryształy polimeru koordynacyjnego o wzorze $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2]_n$ (**4**) [**H8**] oraz jednordzeniowego związku o wzorze $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) [**H3**] (Rys. 5 i 6).

Centra miedziowe w nici polimeru (**4**) są oddalone od siebie o 6.04 Å oraz 4.93 Å co jest przyczyną antyferromagnetycznych oddziaływań między jonami miedzi(II) (Rys. 5). Odległości centrów metalicznych między łańcuchami są bardzo duże i wynoszą 9.992 Å oraz 11.514 Å, dlatego też nie obserwuje się żadnych oddziaływań magnetycznych między centrami metalicznymi należącymi do różnych łańcuchów polimeru koordynacyjnego. Natomiast, w kryształach związku **5** izolowane jednostki koordynacyjne $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})]$ są bezpośrednio połączone przez wiązania wodorowe $\text{N}(1)\text{-H}\cdots\text{O}(4)^{\text{vi}}$ oraz $\text{N}(2)\text{-H}\cdots\text{O}(5)^{\text{vi}}$ tworząc taśmy (Rys. 6), w których odległości między centrami miedziowymi są relatywnie bliskie, 5.998(1) Å. Łańcuch oparty na wiązaniach wodorowych $\text{N}(1)\text{-H}\cdots\text{O}(4)^{\text{vi}}$ oraz $\text{N}(2)\text{-H}\cdots\text{O}(5)^{\text{vi}}$ jest jedną z dróg słabego ferromagnetycznego oddziaływania między sąsiadującym centrami metalu.



Rys. 5. Budowa sfery koordynacyjnej miedzi(II) w $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2]_n$ (**4**) oraz budowa i ułożenie łańcucha koordynacyjnego o motywie $[-\text{Cu}-\text{O}2\text{A}-\text{C}-\text{O}1\text{A}-\text{Cu}-]_n$ [**H8**].



Rys. 6. Budowa sfery koordynacyjnej miedzi(II) w związku $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) oraz połączenie izolowanych jednostek koordynacyjnych łańcuchem tworzonym przez wiązania wodorowe [**H3**].

Atomy centralne w obu strukturach są pięcio-koordynacyjne a aniony L-tyrozynowe koordynują do kationów Cu(II) w sposób bidentny angażując jeden karboksylanowy atom tlenu (O1A i O1B (**4**); O1 i O4 (**5**)) i aminowy atom azotu (N1A i N1B (**4**); N1 i N2 (**5**)) (Rys. 5 i 6). W strukturze związku $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2]_n$ (**4**) wyróżnia się dwa nierównocenne aniony L-Tyr(A)⁻ oraz L-Tyr(B)⁻, gdzie L-Tyr(B)⁻ chelatuje a L-Tyr(A)⁻ chelatuje i mostkuje jony metalu. Karboksylanowe atomy tlenu (O1A i O2A (**4**)) anionu L-Tyr(A)⁻ skoordynowane są z sąsiednim jonami metalu pełniąc rolę mostków między atomami miedzi tworząc łańcuchy koordynacyjne z motywem $[-\text{Cu}-\text{O2A}-\text{C}-\text{O1A}-\text{Cu}-]_n$ (Rys. 5). Atomy donorowe tworzą pięcio-koordynacyjne chromofory typu *trans*- $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ (**4**) oraz *cis*- $[\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}']$ (**5**) (Tabela 6).

Pięć-koordynacyjna geometria otoczenia centrów metalicznych w związkach kompleksowych może być realizowana jako struktura o symetrii piramidy kwadratowej (SP) lub bipiramidy trygonalnej (BPT). Ponieważ większość struktur wykazuje deformacje, dlatego też pomiędzy tymi dwoma idealnymi geometriami wyróżnia się struktury piramid kwadratowych zdeformowanych w kierunku bipiramidy trygonalnej oraz struktury bipiramid trygonalnych odkształconych w kierunku piramid kwadratowych. Problem analizy geometrii otoczenia koordynacyjnego jonu metalu o liczbach koordynacyjnych 5 dobrze rozstrzyga wartość kąтового parametru τ będącego miarą odkształcenia idealnej piramidy kwadratowej lub bipiramidy trygonalnej ^[23]. Na wartość parametru τ wpływ mają odkształcenia katowe w sferze koordynacyjnej, ponieważ definiuje się go jako $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ gdzie β oraz α to dwa największe kąty w sferze koordynacyjnej atomu centralnego. Wartość parametru $\tau = 0$ charakteryzuje idealną piramidę kwadratową, natomiast $\tau = 1$ opisuje idealną bipiramidę trygonalną. Wartości parametru $\tau = 0.19$ dla związku **4** oraz $\tau = 0.113$ dla związku **5** wskazują na bardzo słabą deformację geometrii piramidy kwadratowej w kierunku bipiramidy trygonalnej. W wierzchołkach obu piramid ulokowane są odpowiednio atomy tlenu mostkującej grupy COO⁻ (**4**), która jest bezpośrednią przyczyną deformacji piramidy oraz tlenu skoordynowanej cząsteczki wody (**5**). Wartości parametru τ dla wszystkich znanych pięć-koordynacyjnych L-tyrozynowych związków koordynacyjnych miedzi(II) zebrane zostały w Tabeli 7. Wydaje się być regułą, iż otoczenie koordynacyjne centrów miedzi(II) w L-tyrozynowych związkach koordynacyjnych zawsze przyjmuje geometrię odkształconej piramidy kwadratowej.

Tabela 6. Zestawienie długości wiązań (Å) oraz wartości kątów α , β ($^\circ$) sfer koordynacyjnych dla związków (4) oraz (5) wraz z wartościami parametru trygonalności τ .

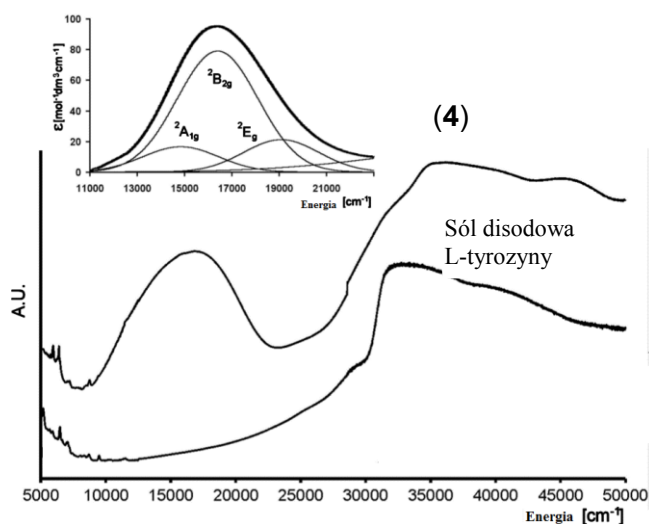
<i>trans</i> -N ₂ O ₂ O (4) ^[H8]		<i>cis</i> -N ₂ O ₂ O' (5) ^[H3]	
Cu–O(1A)	1.9200(17)	Cu1—O4	1.946(4)
Cu–N(1A)	1.9907(18)	Cu1—N2	1.979(5)
Cu–O(1B)	1.9560(16)	Cu1—O1	1.972(4)
Cu–N(1B)	2.004(2)	Cu1—N1	1.979(5)
Cu–O(2A) ⁱⁱ	2.3870(17)	Cu1—O1 <i>W</i>	2.347(4)
α , β = 179.31(8) ; 167.74(8)		α , β = 170.6 ; 177.4	
τ = 0.19		τ = 0.113	

Tabela 7. Typ chromoforu, wartości kątów α , β ($^\circ$) oraz wartość parametru τ dla znanych związków koordynacyjnych miedzi(II) z anionami L-tyrozynowymi oraz ich pochodnymi.

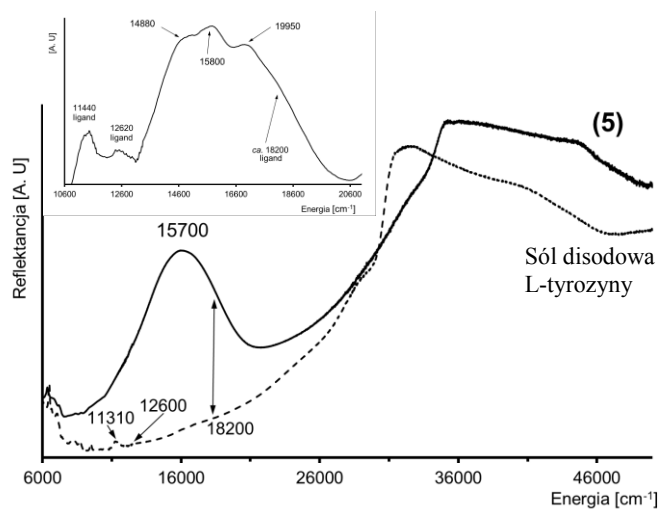
Związek koordynacyjny	Chromofor	Kąt : α ; β	$\tau = (\beta - \alpha) / 60$
1. [Cu(L-Tyr)(H ₂ O)(2,2'-bpy)]Cl·3H ₂ O ^[24a]	N ₂ NOO'	174.0 ; 151.8	0.370
2. [Cu(I ₂ TyrOH)(NO ₃)(2,2'-bpy)]·CH ₃ OH ^[24h]	N ₂ NOO'	174.8 ; 156.3	0.308
3. [Cu(I ₂ TyrO ⁻)(H ₂ O)(2,2'-bpy)]·2H ₂ O ^[24h]	N ₂ NOO'	177.1 ; 160.3	0.280
4. [Cu(L-ITyr)(H ₂ O)(2,2'-bpy)]NO ₃ ·CH ₃ OH·H ₂ O ^[24g]	N ₂ NOO'	173.7 ; 159.9	0.230
5. [Cu(L-Tyr)(H ₂ O)(phen)]ClO ₄ ·2.5H ₂ O ^[24b]	N ₂ NOO'	Cu(1) 173.7;161.8 Cu(2) 170.8 ; 160.3	0.198 0.175
6. [Cu(L-Tyr) ₂] _n ^{[24c-d, H8] (4)}	N ₂ O ₃	179.2 ; 167.5 ^[5] 179.32;167.75 ^[6] 179.3;168.0 ^[3]	0.195 0.193 0.188
7. [Cu(hista)(L-I ₂ tyrO ⁻)(H ₂ O)] ₂ ·2H ₂ O ^[24g]	N ₂ NOO'	Cu(2) 173.6 ; 163.6 Cu(1) 165.9 ; 164.6	0.166 0.022
8. [Cu(ClO ₄)(Ph-Tyr)(phen)] ^[24i]	N ₂ NOO'	176.08 ; 168.56	0.125
9. [Cu(L-Tyr) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O ^{[H3] (5)}	N ₂ O ₂ O'	170.6 ; 177.4	0.113
10. [Cu(L-Tyr)(H ₂ O)(IP)]ClO ₄ ·H ₂ O ^[24f]	N ₂ NOO'	170.63 ; 165.74	0.081
11. [Cu(L-Tyr)(H ₂ O)(5,6-dmp)]ClO ₄ ^[24e]	N ₂ NOO'	Cu(2) 166.62;163.95 Cu(1) 166.19;164.30	0.044 0.032
12. [Cu(L-Tyr-hist)] ^[24j]	N ₃ O ₂	177.0 ; 174.8	0.037
13. [Cu(ClO ₄)(L-Tyr)(hista)] ^[24i]	N ₂ NOO'	170.1 ; 168.6	0.025

L-Tyr = L-tyrozyna; 2,2'-bpy = 2,2'-dipirydył; phen = 1,10-fenantrolina; 5,6-dmp = 5,6-dimetyl-1,10-fenantrolina; IP = imidazol[4,5-f][1,10]fenantrolina; L-ITyr = 3-jodo-L-tyrozyna ; hista = histamina ; I₂Tyr = 3,5-dijodo-L-tyrozyna ; L-Tyr-hist = L-tyrozyno-L-histydyne ; Ph-Tyr = L-fenylalanino-L-tyrozyna.

Mimo zbliżonych wartości parametru τ widma elektronowe obu związków różnią się zasadniczo. Pasma odpowiadające przejściom elektronowym typu $d-d$ w widmie związku **4** jest wyraźnie asymetryczne o maksimum przy *ca.* 16500 cm^{-1} i widocznym przełęczem przy *ca.* 13500 cm^{-1} . Natomiast, w widmie związku **5** pasmo przypisane przejściom elektronowym typu $d-d$ jest symetryczne o maksimum przy *ca.* 15700 cm^{-1} . Obserwuje się wyraźny efekt *red-shift* pasma w widmie związku **5** w porównaniu z widmem związku **4**, co może być skorelowane ze zmniejszającą się deformacją w strukturze piramidy kwadratowej wokół miedzi(II) w $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**). Analiza widm przy założeniu symetrii otoczenia metalu C_{4v} sugeruje obecność trzech przejść elektronowych ${}^2B_1(d_{x^2-y^2}) \rightarrow {}^2A_1(d_{z^2})$, ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2(d_{xy})$ oraz ${}^2B_1 \rightarrow {}^2E(d_{xz} \approx d_{yz})$ o energiach wynoszących odpowiednio 14850 cm^{-1} , 16410 cm^{-1} , 19100 cm^{-1} (**4**) oraz 14880 cm^{-1} , 15800 cm^{-1} , 19950 cm^{-1} (**5**) (Rys. 7 i 8) [25].



Rys. 7. Elektronowe widmo refleksyjne $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2]_n$ (**4**) o chromoforze *cis*- $[\text{CuN}_2\text{O}_3]$ wraz z analizą składowych pasma odpowiadających przejściom elektronowym typu $d-d$ [H8].



Rys. 8. Elektronowe widmo refleksyjne $[\text{Cu}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) o chromoforze *cis*- $[\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}']$ wraz z analizą składowych pasma odpowiadających przejściom elektronowym typu $d-d$ [H3].

Elektronowe widma absorpcyjne dla roztworów obu związków koordynacyjnych miedzi(II) wykonane w DMSO przedstawiają jedno symetryczne pasmo o maksimum przy $\sim 16500 \text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na zachowanie 5-koordynacyjnego otoczenia wokół miedzi(II). Widmo EPR zamrożonego roztworu związku **5** w DMSO jest typowe dla jonu Cu(II) z $S = 1/2$ i wykazuje dwa różne przejścia rezonansowe typowe dla anizotropii tensora ($g_{||} = 2.23$ oraz $g_{\perp} = 2.06$) wynikającej z lokalnej osiowej symetrii otoczenia jonu Cu(II) tj. spełniają zależność $g_{||} = g_z \gg g_{\perp} = g_x = g_y$ potwierdzający istnienie izolowanych jednostek koordynacyjnych oraz obsadzenie niesparowanego elektronu na orbitalu $d_{x^2-y^2}$. Wskutek oddziaływania nadsubtelnego (spinu elektronu ze spinem jądra $I = 3/2$) w widmie tym są widoczne rozszczepienia linii odpowiadającej $g_{||}$ na 4 składowe w odległości mierzonej parametrem $A_{||} = 180 \text{ G}$ świadczące, że odpowiadają one jednemu jądru Cu(II). Dodatkowo, widmo EPR wykazuje również sygnały pochodzące od innego kompleksu wykazującego 7-liniowe rozszczepienia nadsubtelne zarówno linii dozwolonej jak i wzbronionej w wyniku oddziaływania elektronów z dwoma jądrami Cu(II) i sumarycznym $I = 2 \cdot 3/2$ ($I(\text{Cu}) = 3/2$). Jest to jednoznaczny dowód przejść rezonansowych w obrębie rozszczepionych w zerowym polu magnetycznym poziomów spinowych stanu $S=1$, wykazując tworzenie się połączeń dwurdzeniowych [H3, H9]. Udział tej równowagowej formy dwurdzeniowej jest niewielki.

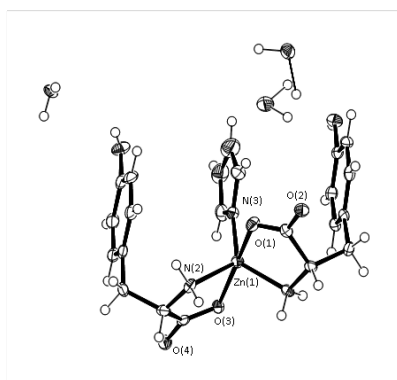
Związek **5** jest mało cytotoksyczny względem linii komórkowych makrofagów i limfoblastów, ale co ciekawe, w stężeniu poniżej $100 \mu\text{M}$ stymuluje ich aktywność [H9].

Podsumowanie wyników badań dla L-tyrozynowych związków kompleksowych miedzi(II) (4 - 5) :

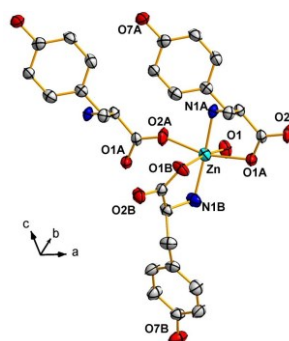
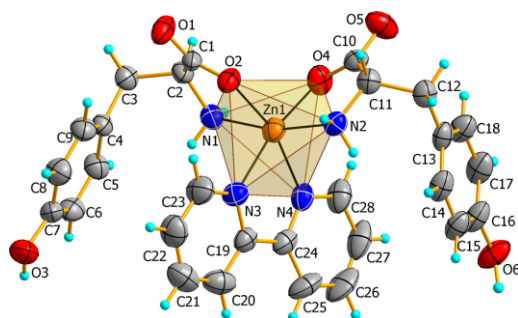
- aniony L-tyrozynowe tworzą stabilne pięcio-koordynacyjne połączenia z jonami miedzi(II);
- grupa karboksylanowa monodentnie koordynuje miedź(II) (**5**) ale również może pełnić funkcję mostka (**4**);
- w związku **4** łańcuch polimeru jest drogą wymiany antyferromagnetycznej, podczas gdy łańcuch oparty na wiązaniach wodorowych w związku **5** zapewnia słabe oddziaływania ferromagnetyczne między centrami metalu;
- otoczenie centrów metalu przyjmuje geometrię odkształconej piramidy kwadratowej w kierunku bipyramidy trygonalnej ($\tau = 0.19$ (**4**); 0.113 (**5**);
- w widmie elektronowym związku **5** w fazie stałej obserwuje się wyraźny efekt red-shift pasma odpowiadającego przejściom elektronowym typu d-d względem jego położenia w widmie związku **4** wynikający z mniejszej deformacji otoczenia metalu;
- w roztworach DMSO związki kompleksowe zachowują pięcio-koordynacyjne otoczenie wokół miedzi(II);
- po rozpuszczeniu związku **5** w roztworze DMSO stwierdzono równowagę między dominującą formą jednurdzeniową a niewielką ilością kompleksu dwurdzeniowego.

c) związki koordynacyjne anionu L-tyrozynowego z cynkiem(II) (d^{10})

Grupę L-tyrozynowych związków koordynacyjnych cynku(II) tworzą cztery związki o wzorach : $2\{[\text{Zn}(\text{Im})(\text{L-Tyr})_2]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**6**) [**H6**], $2[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(2, 2' \text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**) [**H5**], $\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) [**H8**] oraz $\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(4,4' \text{-bpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**) [**H2**, **H9**], pośród których związki **6** oraz **7** zbudowane są z izolowanych jednostek koordynacyjnych połączonych systemem wiązań wodorowych, natomiast związki **8** oraz **9** to polimery koordynacyjne (Rys. 9). W strukturach związków **6**, **8** oraz **9** aniony L-tyrozynowe chelatujące jony Zn(II) przez karboksylanowe atomy O oraz atomy N grup aminowych ułożone są w pozycji *trans*- względem siebie. Podczas gdy, w strukturze związku **7** atomy donorowe anionów L-tyrozynowych ułożone są względem siebie w pozycji *cis*-.

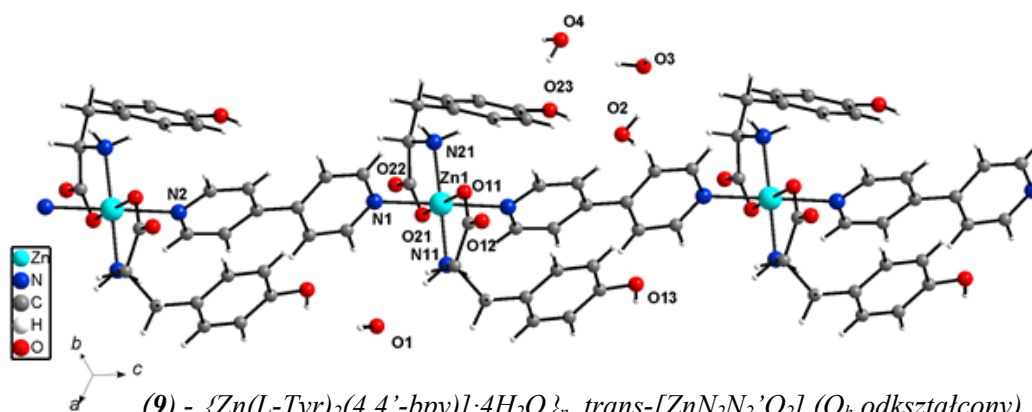


(6) - $2\{[\text{Zn}(\text{Im})(\text{L-Tyr})_2]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{O}']$ (bipiramida trygonalna)



(7) - $2\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(2,2' \text{-bpy})]\} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
cis- $[\text{ZnN}_2\text{N}_2'\text{O}_2]$ (O_h odkształcony)

(8) - $\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$,
trans- $[\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{O}'\text{O}']$ (O_h odkształcony)



(9) - $\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(4,4' \text{-bpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, *trans*- $[\text{ZnN}_2\text{N}_2'\text{O}_2]$ (O_h odkształcony)

Rys. 9. Budowa sfer koordynacyjnych cynku(II) w związkach **6** – **9** [**H6**, **H5**, **H8**, **H2**, **H9**].

W związku **6** pięcio-koordynacyjną sferę w otoczeniu Zn(II) uzupełnia imidazolowy atom azotu. Natomiast, oktaedryczne geometrie otoczenia jonu centralnego w związkach **7**, **8** oraz **9** uzupełniają odpowiednio dwa atomy azotu chelatującej cząsteczki 2,2'-bpy (**7**), atom tlenu skoordynowanej cząsteczki wody (**8**) oraz pochodzące od ułożonych *trans*- względem siebie cząsteczek 4,4'-bpy atomy azotu (**9**).

◆ $2\{[\text{Zn}(\text{Im})(\text{L-Tyr})_2]\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**6**), *trans*- $[\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{O}']$ (bipiramida trygonalna) [**H6**]

Atomy N(1), N(2) grup aminowych oraz atomy O(1), O(4) grup karboksylanowych anionów L-tyrozynowych wraz z imidazolowym atomem N(3) tworzą pięcio-koordynacyjny chromofor *trans*- $[\text{ZnN}_2\text{N}'\text{O}_2]$. W sferze koordynacyjnej najbliższej atomu cynku znajduje się imidazolowy atom N(3) ($\text{Zn}-\text{N}(3) = 1.981(3) \text{ \AA}$). Długości pozostałych wiązań $\text{Zn}-\text{N}_{\text{L-Tyr}}$ oraz $\text{Zn}-\text{O}_{\text{L-Tyr}}$ mieszczą się w zakresie 2.043–2.133 Å. Atom cynku leży poza płaszczyzną utworzoną przez L-tyrozynowe atomy N(1), N(2), O(1) oraz O(3), ponieważ wartości kątów N(3)-Zn(1)-N(1), N(3)-Zn(1)-N(2), N(3)-Zn(1)-O(3) oraz N(3)-Zn(1)-O(1) wynoszą odpowiednio 127.27(15)°, 121.98(15)°, 95.71(14)° oraz 93.84(14)°. Na podstawie wartości największych kątów w sferze koordynacyjnej tj.: O(3)-Zn(1)-O(1) (169.27(13)°) oraz N(3)-Zn(1)-N(1) (127.27(15) °) określa się wartość parametru τ , który w przypadku związku **6** wynosi 0.7. Wartość ta wskazuje, iż pięcio-koordynacyjne otoczenie cynku(II) opisuje bipiramida trygonalna zdeformowana w kierunku piramidy kwadratowej. Atom cynku leży w płaszczyźnie utworzonej przez atomy N(1), N(2) oraz N(3), natomiast wierzchołki bipiramidy trygonalnej obsadzone są przez karboksylanowe atomy O(1).

Związek wykazuje dobrą aktywność mikrobiologiczną hamując wzrost grzybów *Fusarium solani* oraz *Aspergillus flavus* [**H5**]. Ponadto, bardzo dobrze zahamowuje namnażanie się bakterii szczepu *Bacillus subtilis* [**H5**].

◆ $2[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(\text{bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**7**), *cis*- $[\text{ZnN}_2\text{N}_2'\text{O}_2]$ (O_h odkształcony) [**H7**]

$\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), *trans*- $[\text{ZnN}_2\text{O}_2\text{O}'\text{O}'']$ (O_h odkształcony) [**H8**]

$\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**9**), *trans*- $[\text{ZnN}_2\text{N}_2'\text{O}_2]$ (O_h odkształcony) [**H2**, **H9**]

Struktura związku **7** zbudowana jest z izolowanych jednostek koordynacyjnych $[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(\text{bpy})]$ połączonych systemem wiązań wodorowych a atomy cynku oddalone są od siebie o 6.714Å. Związki **8** i **9** to polimery koordynacyjne typu *1D*, w których centra metalu są połączone odpowiednio przez karboksylanowe atomy tlenu anionów L-tyrozynowych (**8**) oraz atomy azotu *trans*-skoordynowanych względem siebie cząsteczek 4,4'-bpy (**9**). W strukturze związku **8**, podobnie jak w związku miedzi(II) (**4**), wyróżnia się dwa nierównocenne aniony L-Tyr(A)⁻ oraz L-tyr(B)⁻, gdzie aniony L-Tyr(B)⁻ chelatują jony metalu przez atomy N grup

aminowych oraz atomy tlenu grup karboksylanowych. Natomiast, aniony L-Tyr(A)⁻ chelatują oraz mostkują jony metalu przez atomy tlenu grup karboksylanowych. Grupa karboksylanowa jednego anionu L-Tyr(A)⁻ pełni funkcję mostka łącząc jony metalu atomami O1A oraz O2A co prowadzi do utworzenia łańcucha polimerowego o motywie $[-Zn-O1A-C-O2A-Zn-]_n$. W strukturze związku **9** jednostki koordynacyjne $[Zn(L-Tyr)_2]$ połączone są przez skoordynowane z jonami cynku(II) atomy N1 oraz N2 cząsteczek 4,4'-bpy tworząc łańcuchy koordynacyjne o motywie $[-Zn-N_{bpy}-N_{bpy}-Zn-]_n$. W łańcuchach polimerowych odległości między atomami Zn...Zn wynoszą 6.0255 Å (**8**) oraz 11.665 Å (**9**). Odległość Zn...Zn 11.665Å jest stosunkowo duża w porównaniu do innych związków zawierających mostki 4,4'-dipirydylowe, dla których odległości te mieszczą się w zakresie 11.3-11.6 Å [26]. Związek **9** jest izomorficzny ze związkiem kompleksowym niku(II), $\{Ni(L-Tyr)_2(4,4'-bpy)\} \cdot 4H_2O\}_n$ (**3**) [H1].

We wszystkich trzech związkach **7 - 9** atomy donorowe tworzą wokół jonów cynku(II) otoczenie pseudo-oktaedryczne. W związku **7** atomy cynku leżą w płaszczyźnie tworzonej przez L-tyrozynowe atomy N1, N2, O2 oraz 2,2'-dipirydyłowy atom N4. Aksjalnie skoordynowane są atomy N3_{bpy} oraz karboksylanowy atom O4. Oktaedryczna geometria otoczenia atomu centralnego jest stosunkowo słabo odkształcona, ponieważ wartość parametru tetragonalności *T* wynosi 0.989 (Tabela 8). W związkach **8** i **9** odkształcenie tetragonalne jest większe, ponieważ wartości parametru wynoszą odpowiednio *T* = 0.977 (**8**) oraz *T* = 0.945 (**9**) (Tabela 8). Oktaedry są wydłużone aksjalnie w kierunku karboksylanowych atomów O1A i O2A (**8**) oraz *trans*-skoordynowanych względem siebie atomów N1_{bpy} oraz N2_{bpy}.

Tabela 8. Zestawienie długości wiązań sfer koordynacyjnych dla związków **6 - 9** wraz z wartościami parametru trygonalności (τ) dla (**6**) oraz tetragonalności (*T*) (**7-9**).

(6) <i>trans</i> -[ZnN ₂ O ₂ O'] ^[H6]		(7) <i>cis</i> -[ZnN ₂ N ₂ 'O ₂] ^[H7]		(8) <i>trans</i> -[ZnN ₂ O ₂ O'O''] ^[H8]		(9) <i>trans</i> -[ZnN ₂ N ₂ 'O ₂] ^[H8, H9]	
Zn—O(1)	2.133(3)	Zn1—O2	2.098(2)	Zn1—O(1A) ⁱ	2.148(2)	Zn1—O11	2.074(2)
Zn—N(1)	2.043(4)	Zn1—N1	2.146(2)	Zn1—N(1A) ⁱ	2.046(3)	Zn1—N11	2.093(2)
Zn—O(3)	2.130(3)	Zn1—O4	2.111(2)	Zn1—O(1B)	2.131(3)	Zn1—O21	2.069(2)
Zn—N(2)	2.053(4)	Zn1—N2	2.103(2)	Zn1—N(1B)	2.086(3)	Zn1—N21	2.103(2)
Zn—N(3) ⁱⁱ	1.981(3)	Zn1—N4	2.191(3)	Zn1—O(1)	2.128(3)	Zn1—N1	2.285(2)
169.27(13) ; 127.27(15)		Zn1—N3	2.206(3)	Zn1—O(2A)	2.145(3)	Zn1—N2 ⁱⁱ	2.307(2)
$\tau = 0.7$		<i>T</i> = 0.989		<i>T</i> = 0.977		<i>T</i> = 0.945	

τ - parametr tetragonalności definiowany jako $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ gdzie β oraz α to dwa największe kąty w sferze koordynacyjnej cynku(II). *T* - parametr tetragonalności, liczony jako $T = R_{int} / R_{out}$ gdzie R_{int} to średnia długości wiązań w płaszczyźnie cynku(II); R_{out} to średnia długości wiązań poza płaszczyznowych.

Porównanie widm ^{13}C oraz ^1H NMR zarejestrowanych dla roztworów związku **9** oraz ligandów w DMSO pokazało różnice w wartościach przesunięć chemicznych $\Delta\delta[\text{ppm}]$ dla atomów C1, C5, C8, C9, C2, C4, C7, C10 oraz związanych z nimi atomów H rzędu 0-0.5 ppm. Sugeruje to możliwość rozerwania łańcuchów polimeru w roztworze w wyniku zerwania wiązania $\text{Zn} - \text{N}_{\text{bpy}}$ i oderwanie cząsteczki 4,4'-bpy ze sfery koordynacyjnej cynku(II). Efekt ten może wynikać z różnicy energii oddziaływań cynku(II) z ligandami. Obliczone bezwzględne wartości $|\Delta E|$ dla oddziaływania cynku(II) z cząsteczką 4,4'-bpy ($13.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ oraz $15.02 \text{ kcal mol}^{-1}$) są bardzo małe w porównaniu z energią oddziaływania atomu centralnego z anionami L-tyrozynowymi ($155 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Wyniki testów mikrobiologicznych wskazują na brak aktywności przeciwgrzybiczej związków **7** i **8** na szczepy *Fusarium solani*, *Penicillium verrocosum* oraz *Aspergillus flavus*. Związek kompleksowy $\{[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) w niewielkim stopniu hamuje namnażanie się bakterii *Bacillus subtilis* [H5].

Podsumowanie wyników badań dla L-tyrozynowych związków kompleksowych cynku(II) (6 - 9) z czterema różnymi współligandami :

- związki **6** i **7** to jednordzeniowe układy, a związki **8** oraz **9** wykazują strukturę polimerów koordynacyjnych o motywie łańcucha $[-\text{Zn}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Zn}-]$ (**8**) oraz $[-\text{Zn}-\text{N}_{\text{bpy}}-\text{N}_{\text{bpy}}-\text{Zn}-]$ (**9**);
- w związku **8** odległości między atomami cynku połączonymi mostkami karboksylanowymi w motywie $[-\text{Zn}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Zn}-]_n$ (**8**) są krótsze (6.0255 \AA) w porównaniu z odległościami między atomami cynku w mostku o motywie $[-\text{Zn}-\text{N}-\text{N}-\text{Zn}-]_n$ tworzonym przez cząsteczki 4,4'-dipirydyłu (11.665 \AA) (**9**);
- w związku **6** odkształcenie geometrii bipyramidy trygonalnej w kierunku piramidy kwadratowej liczbowo określa wartość parametru $\tau = 0.7$;
- oktaedryczna geometria otoczenia centrów cynkowych jest najbardziej zdeformowana w związku **9**, na co ogromny wpływ mają skoordynowane trans- względem siebie cząsteczki 4,4'-bpy;
- w roztworze DMSO zerwaniu ulegają wiązania $\text{Zn} - \text{N}_{\text{bpy}}$, ponieważ atomy N1_{bpy} oraz N2_{bpy} bardzo słabo oddziałują z cynkiem(II) ($|\Delta E| = 13.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ oraz $15.02 \text{ kcal mol}^{-1}$);
- spośród kompleksów **6 - 8** najwyższą aktywność mikrobiologiczną wykazuje związek **6** zawierający cząsteczkę imidazolu;
- aktywność mikrobiologiczna otrzymanych związków (**6 - 8**) zawierających jednostki koordynacyjne typu $[\text{Zn}(\text{L-Tyr})_2\text{X}]$ wzrasta w następującym szeregu $2,2'\text{-bpy} < \text{H}_2\text{O} < \text{Imidazol}$.

Podsumowanie

Podjęte badania nad właściwościami serii krystalicznych związków koordynacyjnych zawierających struktury anionów L-tyrozynowych na tle aktualnego stanu wiedzy wnoszą nowe i ważne informacje, które w istotny sposób poszerzają wiedzę na temat oddziaływania L-tyrozyny, prekursora hormonów tarczycy, z jonami metali *d*-elektronowych. Uzyskane wyniki są oryginalne w kontekście ich wykorzystania nie tylko w chemii koordynacyjnej, bioinorganiczej ale i w medycynie z zakresu endokrynologii. Stanowią również podstawę do dalszych eksperymentów w poszukiwaniu takich połączeń i ich charakterystyki strukturalnej, spektroskopowej, magnetycznej, analizy aktywności biologicznych ale szczególnie stanowią podstawę do analizy warunków tworzenia, trwałości oraz równowag kompleksowania jonów metali w roztworach przez aniony L-tyrozynowe.

Analiza wyników przeprowadzonych badań pozwala stwierdzić, że :

- *aniony soli metalu d-elektronowego nie odgrywają znaczącej roli w formowaniu się związków w formie krystalicznej;*
- *preferowane jest tworzenie układu $[M(L-Tyr)_2]$ niezależnie od stosunku molowego M:L-Tyr;*
- *aniony L-tyrozynowe chelatując jony metali nie angażują fenolowych atomów tlenu w koordynację;*
- *chelatacja jonów metali jest preferowanym sposobem koordynacji L-tyrozyny, ale również grupa karboksylanowa wykazuje zdolność mostkowania centrów metalicznych;*
- *ułożenie trans- anionów L-tyrozynowych względem siebie w związkach koordynacyjnych z pseudo-oktaedrycznym otoczeniem koordynacyjnym sprzyja tworzeniu polimerów koordynacyjnych, podczas gdy cis- skoordynowane aniony sprzyjają tworzeniu kompleksów jednordzeniowych;*
- *aniony L-tyrozynowe tworzą sześćo- , pięcio- oraz pięcio-i sześćo-koordynacyjne związki koordynacyjne odpowiednio z niklem(II), miedzią(II) oraz cynkiem(II);*
- *współligandy determinują merowość związków oraz deformują geometrię sfer koordynacyjnych centrów metalicznych;*
- *sfery koordynacyjne w otoczeniu atomu centralnego uzupełniają atomy donorowe O oraz N cząsteczek ligandów obojętnych (H_2O , Imidazol, 2,2'-bpy, 4,4-bpy);*
- *symetria otoczenia jonów metali w roztworach staje się regularna w wyniku rozluźnienia struktury;*
- *w roztworach cząsteczki współligandów mogą ulegać wymianie na cząsteczki rozpuszczalnika;*
- *związki kompleksowe jonów metali z anionami L-tyrozynowymi wykazują aktywność mikrobiologiczną.*

Oraz :

- *aniony L-tyrozynowe tworzą trwałe połączenia koordynacyjne z niklem(II), miedzią(II) oraz cynkiem(II) co może sprzyjać formowaniu się ich związków koordynacyjnych w płynach ustrojowych;*
- *połączenia koordynacyjne L-tyrozyny z jonami metali są trwałe w roztworach, co jest bardzo ważnym wnioskiem w kontekście formowania się takich połączeń w płynach ustrojowych;*
- *tworzenie się L-tyrozynowych związków koordynacyjnych jonów metali może być naturalną przyczyną deficytu L-tyrozyny w płynach ustrojowych.*

Literatura :

- [1] M. Hinz, A. Stein, T. Uncini, *Internal J. General Med.* 4 (2011) 165.
- [2] C. Gibson, C. Watkins, R. Wurtman, *Retina* 2 (1982) 332.
- [3] a) J. R. Chalmers, G. T. Dickson, J. Elks, B. A. Hems, *J. Chem. Soc.* (1949) 3424. b) K. M. Hull, T. Maher, *J. Pharm. Biochem Behav.* 43 (1992) 1047. b) K. M. Hull, T. Maher, *J. Pharm. Biochem Behav.* 43 (1992) 1047.
- [4] M. Blanchard, C. Bouchoule, G. Djaneye-Boundjou, P. Canesson, *Studies in Surf. Scien. Catal.* 55 (1990) 661.
- [5] S. Ramakrishna, V. Rajendiran, M. Palaniandavar, V. Periasamy, B. Srinag, H. Krishnamurthy, M. Akbarsha, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1309.
- [6] S.-Q. Li, N.-H. Hu, *Acta Crystallogr.*, E67 (2011) m884.
- [7] S. Zhang, N.-H. Hu, *Acta Crystallogr.*, C65 (2009) m7.
- [8] D. U. Miodragovic, G. A. Bogdanovic, S. M. Milosavljevic, M. J. Malinar, M. B. Celap, A. Spasojevic-de Bire, S. Macura, N. Juranic, *Enantiomer*, 6 (2001) 299.
- [9] R. Dreos, G. Nardin, L. Randaccio, P. Siega, G. Tauzher, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 3433.
- [10] a) Gao, H.-Y. Li, Q.-T. Liu, *Acta Chim. Sinica*, 63 (2005) 1225. b) D.-Q. Li, J. Zhou, X. Liu, *Acta Crystallogr.*, C63 (2007) m371. c) P. Kumar, A. K. Singh, J. K. Saxena, D. S. Pandey, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 3570.
- [11] V. Yang, Y. Wang, G. Yang, *Biometals* 24 (2011) 737.
- [12] J. Chen, X. Ren, X. Le, X. Feng, *Chin. J. Chem.* 28 (2010) 2179.
- [13] P. R. Reddy, P. Manjula, *Chem. Biodiver.* 6 (2009) 71.
- [14] a) A. S. Molchanov, S. F. Ledenkov, *Russian J. Phys. Chem. A28* (2009) 2028. b) R. Hamalainen, K. Lajunen, J. Valkonen, *Finn. Chem. Lett.* (1977) 108.
- [15] W. Liu, Y. Song, Y. Li, Y. Zou, D. Dang, Ch. Ni, Q. Meng, *Chem. Commun.* 20 (2004) 2348.
- [16] M. S. Refat, S. A. El-Korashy, A. S. Ahmed, *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 28.
- [17] Md. R. Islam, S. M. R. Islam, A. S. M. Noman, J. A. Khanam, S. M. M. Ali, S. Alam, M. Lee, *Mycobiology* 35 (2007) 25.
- [18] Ch. Litos, S. Parson, A. Karolita, *Polyhedron* 26 (2007) 1397.
- [19] G. A. Thakur, M. M. Shaikih, *Acta Pol. Pharm. Drug Res.* 63 (2006) 95.
- [20] a) B. Murphy, M. Aljabri, A. Mohamed Ahmed, G. Murphy, B. J. Hathaway, M. E. Light, T. Geilbrich, M. Hursthouse, *Dalton Trans.* (2006) 357. b) D. Stoilova, M. Wildner, D. Marionova, M. Georgiev, *J. Mol. Struct.* 892 (2008) 239.
- [21] (a) R. Hamalainen, M. Ahlgren, U. Turpeinen, T. Raikas, *Cryst. Struct. Commun.* 7 (1978) 379. (b) Y. Pei, L. Wang, *Acta Cryst. Sect. E* 62 (2006) m1668.
- [22] a) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier: New York, 1984. b) L. Martin, C. R. Sperati, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2968. c) J. C. Donini, B. R. Hollebhone, G. London, A. B. P. Lever, J. C. Hempel, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 455. d) M. Daszkiewicz, Z. Staszak, A. Pietraszko, W. Bronowska, M. Cieslak-Golonka, M, *Struct Chem.* 17 (2006) 599.
- [23] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [24] a) X. Solans, L. Ruiz-Ramirez, A. Martinez, L. Gasque, R. Moreno-Esparza, *Acta Cryst.*, C48 (1992) 1785. b) T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata, K. Koiwai, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 576. c) D. Van der Helm, C. E Tatch, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 2307. d) J. Weng, M. Hong, Q. Shi, R. Cao, A. S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 2553. e) S. Ramakrishna, V. Rajendiran, M. Palaniandavar, V. S. Periasamy, B. S. Srinag, H. Krishnamurthy, M. A. Akbarsha, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 1309. f) G. Qin, L. Xue-Yi, L. Qing-Bin, L. Sheng-Rong, M. Xue-Dan, F. Xiao-Long, *Chines J. Chem.*, 25 (2007) 791. g) F. Zhang, T. Yajima, H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5777. h) F. Zhang, A. Odani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 7148. i) T. K. Goswami, S. Gadadhar, A. A. Karande, A. R. Chakravarty, *Polyhedron*, 52 (2013) 1287. j) H. Masuda, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 624.
- [25] D. N. Sathyanarayana, *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques*, Universities Press, 2001, 1.
- [26] a) M. Felloni, A. J. Blake, N. R. Champoness, P. Hubberstey, C. Wilson, M. Schroder, *J. Supramolecular Chemistry* 2 (2002) 163 b) A. C. Kathalikattil, P. S. Subramanian, E. Suresh, *Inorg. Chim. Acta.* 365 (2011) 363. c) H.-Y. Li, F.-P. Huang, Y.-M. Jiang, *Inorg. Chim. Acta* 377 (2011) 91.

V. Omówienie pozostałego dorobku naukowo-badawczego

Osiągnięcia naukowo-badawcze nieobjęte monotematycznym cyklem publikacji są przedstawione poniżej zgodnie z podziałem na :

- Badania przeprowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora (publikacje II. A1-A4 oraz II. C1 przedstawione w Załączniku 4)
- Badania przeprowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (publikacje II. A5-A28, II. C2-6 przedstawione w Załączniku 4).

V. A. Badania przeprowadzone przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora

Działalność naukową zapoczątkowałam będąc studentką a związana ona była z przygotowaniem publikacji dotyczącej roli siarki w przyrodzie, która ukazała się w Wiadomościach Chemicznych w 1995 roku ^[1]. W ramach pracy magisterskiej prowadziłam badania związane z syntezą oraz właściwościami koordynacyjnymi jonów chromianowych(VI). Tematykę tę kontynuowałam w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Badania dotyczyły uzupełnienia modelu obniżenia aktywności kancerogennej form Cr(VI) poprzez skoordynowanie anionów CrO_4^{2-} do jonów niklu(II) oraz cynku(II) ^[2]. Zaangażowana byłam również w badania nad związkami koordynacyjnymi chromu(III), które stanowiły model czynnika tolerancji glukozy ^[3].

V. B. Badania przeprowadzone po uzyskaniu stopnia naukowego doktora

Poza badaniami zawartymi w cyklu publikacji, których motywem przewodnim jest L-tyrozyna moją uwagę zajmowały również fenantrolinowe oraz dipirydyłowe kompleksy jonów metali *d*-elektronowych zawierające aniony SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} czy NO_3^- . W szczególności koncentrowałam się na analizie odkształcenia geometrii sfer koordynacyjnych i ich wpływu na widma elektronowe ^[4]. Uczestniczyłam również w analizie właściwości spektroskopowych wielu innych związków koordynacyjnych jonów metali ^[5].

W ramach kursów prac dyplomowych na I i II stopniu studiów wraz ze studentami badałam właściwości koordynacyjne alkaloidu purynowego (teobromina), leku z grupy ksantyn o działaniu rozkurczającym mięśnie gładkie oskrzeli i naczyń płucnych (teofilina), aktywnych składników preparatów odchudzających biorących udział w procesach termogenezy (L-karnityna, acetylo-L-karnityna, efedryna, kofeina), antybakteryjnych fluorochinolonów II generacji (lomefloksacyna, ciprofloksacyna) jak również chemioterapeutyków z grupy pochodnych nitroimidazolu o działaniu pierwotniakobójczym oraz bakterioobójczym wobec drobnoustrojów beztlenowych (metronidazol, tynidazol, nimorazol).

V. C. Dalsze plany badawcze

3,5-dijodo-L-tyrozyna, pełni szczególną rolę biologiczną, gdyż jest bezpośrednim substratem w syntezie hormonów tarczycy : trójiodotyroniny (T3) oraz tyroksyny (T4). Trójiodotyronina (T3) tworzy się w wyniku połączenia cząsteczki jodo-L-tyrozyny z 3,5-dijodo-L-tyrozyną a tyroksyna (T4) powstaje z połączenia dwóch cząsteczek 3,5-dijodo-L-tyrozyny. Znane są jedynie trzy krystaliczne związki kompleksowe z 3,5-dijodo-L-tyrozyną i wszystkie zawierają jon miedzi(II) jako centrum metaliczne : $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{I}_2\text{tyrO}^-)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{I}_2\text{tyrOH})(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ oraz $[\text{Cu}(\text{hista})(\text{I}_2\text{tyrO}^-)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rolę dodatkowego liganda w związkach pełni cząsteczka 2,2'-dipirydylu oraz cząsteczka histaminy ^[6]. Znany jest tylko jeden krystaliczny związek koordynacyjny z 3,5-dibromo-L-tyrozyną, a funkcję centrum metalicznego pełni w nim nikiel(II). W strukturze obecna jest również cząsteczka 1,10-fenantroliny. Co ciekawe, otrzymane zostały tylko kompleksy pochodnych L-tyrozynowych tworzące się w obecności amin heterocyklicznych.

W mojej ocenie jest to ważna perspektywa badań bezpośrednio związana z chorobami cywilizacyjnymi w kontekście których został otrzymany oraz wstępnie scharakteryzowany związek $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{I}_2\text{TyrO}^-)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (phen = 1,10-fenantrolina) ^[7].

Drugą ścieżkę moich aktualnych badań stanowią związki koordynacyjne L-argininy. Obecność N-terminalnej grupy guanidynowej w cząsteczce L-argininy jest kluczowa w kontekście jej strukturalnego podobieństwa do naturalnych antybiotyków - netropsyny i distamycyny. Netropsyna hamuje wzrost bakterii Gram-dodatnich i gram-ujemnych oraz namnażanie się wirusów zwierzęcych. Distamycyna hamuje syntezę wirusowego DNA *Herpes simplex*. Antybiotyki te wykazują właściwości cytotoksyczne *in vitro* i *in vivo* w stosunku do puchlinowego nowotworu *Ehrlicha* czy nowotworów mózgu typu *Walkera*. Za strukturalne analogi obu antybiotyków uważa się również związki kompleksowe jonów metali z L-argininą. Podobnie jak netropsyna kompleksy $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2](\text{NO}_3)_2$ oraz $[\text{Cu}(\text{L-Arg})(\text{phen})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ wiążą się do reszt adenino-tyminowych DNA. Badania obejmujące serię związków koordynacyjnych L-argininy, miedzi(II) oraz jonów VO^{2+} wskazują, iż efektywność wiązania się kompleksów z DNA jest zdecydowanie większa niż czystej L-argininy. Wstępnie zsyntezowałam wraz z współpracownikami serię nowych związków, których metodyka syntezy oraz budowa strukturalna została objęta ochroną własności intelektualnej : $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2(4,4'\text{-bpy})]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1), $[\text{Cu}(\text{L-Arg})(\text{NCS})_2]$ (2), $[\text{Cu}(\text{L-Arg})(1,10\text{-phen})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (3), $\{[\text{Cu}(\text{L-Arg})(2,2'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]\text{NO}_3\}_n$ (4), $[\text{Cu}(\text{L-Arg})(2,2'\text{-bpy})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2(\text{NCS})]\text{NCS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Cu}(\text{L-Arg})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6) oraz $[\text{Zn}(\text{L-Arg})(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (7).

Literatura :

- [1] G. Gałuszka, A. Wojciechowska, *Wiad. Chem.* 49 (1995) 501.
- [2] a) A. Wojciechowska, Z. Staszak, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Cieślak-Golonka *Polyhedron* 20 (2001) 2063. b) A. Wojciechowska, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 480. c) A. Pietraszko, W. Bronowska, A. Wojciechowska, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, *Polish. J. Chem.* 76 (2002) 309.
- [3] G. Gałuszka, M. Cieślak-Golonka, A. Szelaąg, J. Starosta, A. Wojciechowska, *Polyhedron* 17 (1998) 3785.
- [4] a) A. Wojciechowska, J. Jezierska, A. Bieńko, M. Daszkiewicz, *Polyhedron* 30 (2011) 1547. b) A. Wojciechowska, A. Pietraszko, W. Bronowska, Z. Staszak, J. Jezierska, M. Cieślak-Golonka, *Polyhedron* 29 (2010) 2574. c) A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, Z. Staszak, M. Boczar, J. Jezierska, M. Cieślak-Golonka, *Struct. Chem* 21 (2010) 337. d) Z. Staszak, A. Wojciechowska, M. Cieślak-Golonka, *Polish J. Chem.* 83 (2009) 503. e) A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, *Acta Cryst. Sec. E., Structure Reports Online*, E63 (2007) m2975.
- [5] a) D. Dobrzyńska, L. B. Jerzykiewicz, M. Duczmal, A. Wojciechowska, K. Jabłońska, J. Palus, A. Ożarowski, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10479. b) M. Z. Wiśniewski, A. Wojciechowska, A. Kochel, R. Wysokiński, *Polish J. Chem.* 81 (2007) 1277. c) L. Rycerz, E. Ingier-Stocka, M. Golonka, A. Wojciechowska, S. Gadzuric, M. Gaune-Escard, *J. Alloys Comp.* 450 (2008) 157. d) D. Dobrzyńska, T. Lis, J. Woźniak, J. Jezierska, M. Duczmal, A. Wojciechowska, R. Wysokiński, *Polyhedron* 28 (2009) 3150. e) A. Bieńko, K. Suracka, J. Mroziński, R. Kruszyński, D. Bieńko, A. Wojciechowska, R. Boča, *Polyhedron* 29 (2010) 2546. f) D. Dobrzyńska, J. Janczak, A. Wojciechowska, K. Helios, *J. Molec. Struct.* 973 (2010) 62. g) K. Suracka, A. Bieńko, J. Mroziński, R. Kruszyński, D. Bieńko, A. Wojciechowska, *Polyhedron* 30 (2011) 2550. h) D. Dobrzyńska, L. B. Jerzykiewicz, M. Duczmal, A. Wojciechowska, *Polyhedron* 30 (2011) 2684. i) A. Wojciechowska, D. Dobrzyńska, J. Janczak *Polyhedron* 47 (2012) 118. j) M. Sowa, K. Ślepokura, W. Goldeman, M. Duczmal, A. Wojciechowska, E. Matczak-Jon, *Polyhedron* 50 (2013) 398. k) A. Dylong, M. Sowa, W. Goldeman, K. Ślepokura, M. Duczmal, A. Wojciechowska, E. Matczak-Jon *Polyhedron* 75 (2014) 9. l) S. Kumar, R. P. Sharma, P. Venugopalan, J. Jezierska, A. Wojciechowska, V. Ferretti *Inorg. Chim. Acta* 432 (2015) 221.
- [6] a) F. Zhang, A. Odani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 7148. b) F. Zhang, Y. Yajima, A. Odani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5777.
- [7] J. Kwaśniewska, A. Wojciechowska, *Prace Naukowe Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Prace badawcze studentów* 13 (2015) 39.

VI. Wskaźniki bibliograficzne

Spis wszystkich publikacji, zawarty jest w załączniku nr 4 do wniosku.

Zgodnie ze stanem na dzień 3. 05. 2016 r. mój ilościowy dorobek naukowy i naukowo-techniczny obejmuje:

- całkowita liczba publikacji : **43** (po doktoracie 38)
- w bazie *Journal Citation reports* (JRC) : **36** (po doktoracie 32)
- sumaryczny *Impact Factor* : **73.504**
- ogólna liczba cytowań : **202** (według bazy *Web of Science*)
- liczba cytowań bez autocytowań : **108** (według bazy *Web of Science*)
- Indeks Hirscha *h* : **9** (według bazy *Web of Science*)
- punkty wg. MNiSzW : **1022**
- udział w konferencjach : **55**
- patenty : **1**
- zgłoszenia patentowe : **10**

Porównanie wskaźników oceny dorobku bazy *Web of Science* z bazami *Scopus (Elsevier)* i *Gogle Scholar* zestawione zostały w Tabeli poniżej :

Wskaźniki oceny dorobku			
Źródło danych	<i>Web of Science</i>	<i>Scopus (Elsevier)</i>	<i>Google Scholar</i>
Liczba publikacji w bazie	34	34	41
Liczba cytowań ogółem	202	252	263
Indeks Hirscha <i>h</i>	9	9	9

Zestawienie prac naukowych lub twórczych

Lp	Prace naukowe lub twórcze	Przed doktoratem	Po doktoracie	Prace naukowe i twórcze określone w art. 16, ust.
1	Autorstwo lub współautorstwo publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports</i>	4	32	8
2	Autorstwo lub współautorstwo monografii, publikacji naukowych w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports</i>	1	6	1
3	Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach	1	4	–
4	Wygłoszenie referatów na międzynarodowych lub krajowych konferencjach tematycznych	–	2	–
5	Międzynarodowe lub krajowe nagrody za działalność naukową	–	2	–
6	Sumaryczny <i>Impact Factor</i> prac składających się na osiągnięcie wynikające z art. 16, ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) zgodnie z rokiem opublikowania	–	–	25.517
7	Sumaryczny <i>Impact Factor</i> wszystkich prac, zgodnie z rokiem opublikowania	5.406	68.098	–

Zestawienie prac naukowych – wyszczególnienie wartości *Impact Factor* i punktów MNiSzW

Lp.	Czasopismo	Ogółem			Prace naukowe i twórcze określone w art. 16, ust. 2 Ustawy		
		Liczba prac	Suma IF*	Punkty MNiSzW	Liczba prac	Suma IF	Punkty MNiSzW
1	<i>Polyhedron</i>	15	28.573	450	3	6.275	90
2	<i>J. Molec. Struct.</i>	3	3.742	60	–	–	–
3	<i>RSC Advances</i>	2	7.68	70	1	3.840	35
4	<i>J. Inorg. Biochem.</i>	2	5.54	70	1	3.197	35
5	<i>Inorg. Chem.</i>	3	13.03	120	2	9.119	80
6	<i>Pol. J. Chem.</i>	3	1.534	45	–	–	–
7	<i>Struct. Chem.</i>	1	1.727	25	–	–	–
8	<i>Inorg. Chim. Acta</i>	1	2.046	25	–	–	–
9	<i>Acta Cryst. Sec. E</i>	2	0.921	30	–	–	–
10	<i>J. Alloys Comp.</i>	1	1.51	35	–	–	–
11	<i>New J. Chem.</i>	1	3.086	30	1	3.086	30
12	<i>J. Coord. Chem.</i>	1	2.012	20	–	–	–
13	<i>Mater Chem. and Phys.</i>	1	2.101				
14	<i>Wiadomości chemiczne</i>	1	–	7	–	–	–
15	<i>Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej</i>	5	–	–	–	–	–
16	<i>Horyzonty Chemii</i>	1	–	–	1	–	–
	SUMA	43	73.504	1022	9	25.517	270

* zgodnie z rokiem opublikowania

VII. Omówienie aktywności naukowo-badawczej

VII. A. Współpraca z jednostkami naukowymi

Realizacja prac badawczych odbywa się we współpracy z następującymi ośrodkami naukowymi :

- Wydział Chemiczny Uniwersytetu Wrocławskiego – Prof. dr hab. J. Jezierska, Dr hab. A. Kochel
- Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu – Prof. dr hab. J. Janczak, Dr A. Gągor, Dr hab. M. Daszkiewicz
- Umeå University, The Chemical Biological Centre KBC, Szwecja – Dr A. Gorzas
- National High Magnetic Field Laboratory, Uniwersytet na Florydzie, USA – Dr A. Ożarowski
- Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu – Dr A. Jarząb
- Wydział Medycyny Weterynaryjnej Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Zakład Farmakologii i Toksykologii - Dr B. Poźniak
- Wydział Chemii, Uniwersytet Panjab, Indie - Prof. R. P. Sharma,

VII. B. Kierowanie międzynarodowymi i krajowymi projektami badawczymi oraz udział w takich projektach

Po doktoracie :

Międzynarodowe projekty badawcze :

1. Projekt nr PO 1541 pt. *The structural and spectroscopic characterization of L-tyrosinato metal ion complexes*- umowa o współpracy No. DMR-0654118 pomiędzy the State of Florida and DOE.MAGNET LAB - National High Magnetic Field Laboratory, **(2010-2012) kierownik** (principal investigator)

2. Projekt nr PO 7301 pt. *The structural, spectroscopic, magnetic and biological characterization of metal ion complexes with active components of thermogenic drugs* - umowa o współpracy No. DMR-1157490 pomiędzy the State of Florida and DOE.MAGNET LAB - National High Magnetic Field Laboratory, **(2014- 2016) kierownik** (principal investigator)

Krajowe projekty badawcze :

3. Nr 81/2015/ KNOW, *Polimerowe, biodegradowalne nośniki L-argininowych kompleksów jonów miedzi(II) w celowanym podawaniu do jelita grubego*, 2015-2016, **kierownik**

4. Nr 2013/11/D/ST8/03423, *Nowe kompleksy metaloorganiczne i ich zastosowanie w procesach metalizowania bezprądowego tworzyw polimerowych*, 2014-2016, **wykonawca**

VII. C. Międzynarodowe i krajowe nagrody za działalność naukową

Po doktoracie :

- Indywidualna Nagroda Rektora Politechniki Wrocławskiej za pracę naukową **(2011)**
- Laureatka rządowego programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego wspierania innowacji naukowych TOP500 Innovators **(2013)**

VII. D. Wygłoszenie referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych związanych tylko z prezentacją wyników cyklu badań ścieżki habilitacyjnej

1. A. Wojciechowska

Kompleksy jonów metali z kwasem (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowym, II Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 7-10. 09. **2014** Wrocław

2. A. Wojciechowska

Badania strukturalne, spektroskopowe oraz biologiczne związków koordynacyjnych kwasu (2S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowego, I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 6-8. 12. **2012** Kraków

VII. E. Udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych związanych tylko z prezentacją wyników cyklu badań ścieżki habilitacyjnej

Szczegółowy wykaz aktywności na konferencjach został wykazany w załączniku 4, pkt III. B.

1. A. Wojciechowska, A. Gągor, J. Kwaśniewska, J. Tokar, M. Duczmal

Rare 3,5-diiodo-L-tyrosinato copper(II) complex – structure, spectroscopic and magnetic properties, 17-th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, 20 – 24. 07. **2015** Pekin (Chiny).

2. J. Kwaśniewska, J. Tokar, A. Gągor, M. Duczmal, A. Wojciechowska

Unikalny kompleks 3,5-dijodo-L-tyrozyny z jonami miedzi(II) – właściwości strukturalne, termiczne, spektroskopowe i magnetyczne, 57-th Polish Crystallographic Meeting, 25-26. 06. **2015** Wrocław

3. A. Wojciechowska, J. Janczak, J. Tokar

Struktura krystaliczna i właściwości spektroskopowe polimerów koordynacyjnych $\{[M(L-Tyr)(\mu-4,4'-bpy)] \cdot 4H_2O\}_n$, 56-th Polish Crystallographic Meeting, 26-28. 06. **2014** Wrocław

4. A. Wojciechowska, A. Gągor, M. Kalembe

Badania strukturalne i spektroskopowe związku kompleksowego jonów miedzi(II) z kwasem (S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)propanowym, 55-th Polish Crystallographic Meeting, 27-29. 06. **2013** Wrocław

5. A. Wojciechowska, A. Gągor, A. Ożarowski, M. Duczmal, A. Trusz-Zdybek

Zinc(II) and nickel(II) complexes with 2-amino-3-(4-hydroxyphenyl) propanoic acid (L-Tyr) – synthesis, crystal structure, spectroscopic, magnetic and biological properties, 11-th European Biological Inorganic Chemistry Conference, 12-16. 09. **2012**, Granada, Spain,

6. A. Wojciechowska, A. Gągor

Structural and spectroscopic characterization of complexes with 2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoic acid, 54-th Polish Crystallographic Meeting, 26-27. 06. **2012** Wrocław

7. A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Trusz-Zdybek, A. Ożarowski

Crystal structure, spectroscopic and microbiological studies of metal ions complexes with L-tyrosine, XXIII-rd International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, 5–10. 06. **2011**, Slovak University of Technology, Bratislava.

8. A. Wojciechowska, A. Kochel, M. Daszkiewicz, A. Ożarowski, A. Bieńko

Structural, spectroscopic and magnetic properties of L-tyrosino metal ions complexes, The XVII-th International Winter School on Coordination Chemistry, 6 -10. 12. **2010** Karpacz

9. A. Wojciechowska, A. Kochel

Structural and spectroscopic studies of zinc(II) ion complex with L-tyrosine and imidazole [Zn(L-Tyr)₂(Im)]·3H₂O, 52-nd Polish Crystallographic Meeting 24-26. 06. **2010** Wrocław

10. A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Bieńko

Structural, spectroscopic and magnetic studies of nickel(II) Ion complex with L-tyrosine and imidazole [Ni(L-Tyr)₂(Im)₂]·4H₂O, 52-nd Polish Crystallographic Meeting 24-26. 06. **2010** Wrocław

11. M. Daszkiewicz, A. Wojciechowska

Structural and spectroscopic studies of {[Zn(L-tyrosine)₂(H₂O)](H₂O)}_n and [Cu(L-tyrosine)₂]_n complexes, 50-th Polish Crystallographic Meeting 26-28. 06. **2008** Wrocław

VII. F. Udział w komitetach organizacyjnych międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych

Członek Rady Programowej XII Konferencji Regionalnej „Przedmioty ścisłe w szkole i na studiach” – Wrocław 6. 11. **2015**

VII. G. Osiągnięcia dydaktyczne i w zakresie popularyzacji nauki i sztuki

Praca ze studentami stanowi integralną część mojej pracy naukowo-badawczej. Praca dydaktyczna to przede wszystkim prowadzenie zajęć w formie : ćwiczeń rachunkowych, ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii ogólnej, nieorganicznej oraz chemii analitycznej jako przedmiotów obowiązkowych dla studentów kierunków Wydziału Chemicznego oraz wykładów i specjalizacyjnych zajęć laboratoryjnych z zakresu Spektroskopii molekularnej oraz zajęć dla Specjalizacji Chemii Bionieorganicznej (Fizykochemiczne metody badawcze oraz laboratorium z chemii bionieorganicznej). Szczegółowy wykaz rodzaju prowadzonych zajęć oraz ich wymiar godzinowy został wykazany w załączniku 4, pkt III.-I.

Dodatkowe osiągnięcia dydaktyczne :

- W latach 2008-2010 uczestniczyłam w pracach nad e-learningowym kursem *Elektroniczne formy prezentacji EMC1000L* – w ramach prac Wydziałowego Zespołu ds. Elektronicznego Wspomagania Dydaktyki – grupa robocza Chemii Ogólnej i Nieorganicznej - tworzenie treści dydaktycznych, dla których materiały znajdują się na stronach systemu Moodle.
- *Inicjator oraz koordynator współpracy z XI LO oraz Zespołem Szkół nr 19 we Wrocławiu* Od roku akademickiego **2004/2005** do **2011/2012** w ramach kursu CHC0001L-Szkoła Średnia prowadziłam zajęcia laboratoryjne, koordynowałam otwarcie grup oraz przygotowanie dokumentacji
- W ramach kursu CHC0001L-Szkoła Średnia prowadziłam zajęcia dla uczniów III LO we Wrocławiu.
- Wykładowca w realizowanym na Wydziale Chemicznym innowacyjnym projekcie „Szlifowanie diamentów – innowacyjne programy wsparcia uczniów uzdolnionych w zakresie nauk matematycznych i przyrodniczych” – we współpracy z Fundacją Edukacji Międzynarodowej we Wrocławiu (FEM) (współfinansowany ze Środków EFS, POKL, Priorytet III „ Wysoka jakość systemu oświaty” Działanie 3.5 „Projekty Innowacyjne”) – **2012-2013**
- W ramach projektu „Współpracy Politechniki Wrocławskiej ze szkołami ponadgimnazjalnymi” prowadziłam zajęcia z zakresu chemii ogólnej i analitycznej – **2014-2016**

- Uczestniczyłam w pracach zespołu do spraw zmian podstaw programowych kierunku „Chemia” Wydziału Chemicznego PWr – **2014-2015**
- Zajmuję się opieką merytoryczną aparatury do pomiarów widm metodą spektroskopii elektronowej na aparacie Carry 500 Scan NIR-Vis-UV.

VII. H. Opieka naukowa nad studentami

W latach 2003-2016 byłam opiekunem 16-tu prac inżynierskich oraz 15-tu magisterskich. Dwie prace magisterskie oraz dwie inżynierskie są w realizacji. Prace zostały wykonane na Wydziale Chemicznym we współpracy z innymi jednostkami naukowo-badawczymi.

Praca dyplomowa pt.: „Związki kompleksowe jonów metali zawierające aktywny składnik preparatów termogennych : L-argininę. Synteza i charakterystyka fizykochemiczna” zrealizowana przez Panią A. Wojtkiewicz (2014) otrzymała w 2015 r ex aeqo III miejsce w ogólnopolskiej edycji Konkursu SITPChem na najlepszą pracę dyplomową z obszaru chemii.

Szczegółowy wykaz zrealizowanych prac został wykazany w załączniku 4, pkt. III. J.

Opiekowałam się również studentką (Betül Fatma Erkoç) z Yildiz Technical University, Istambuł (Turcja) w ramach kursu *research laboratory – Program Erasmus 2014/2015*. W roku akademickim 2015/2016 kurs *research laboratory – Program Erasmus 2015/2016* realizowała również studentka z Turcji (Gamze Bağimsız).

VII. I. Recenzowanie projektów międzynarodowych i krajowych

Recenzowanie projektów złożonych do National High Magnetic Field Laboratory, University of Floryda.

2014	2015	2016
2	1	1

VII. J. Udział w konsorcjach i sieciach badawczych

Konsorcjum Wrocławskie Centrum Biotechnologii o statusie Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego na lata 2014-2018 – beneficjent, otrzymane finansowanie w obszarach :

Obszar 1 : Aktywność naukowa – dydaktyczna

Poddziałanie 1 : Dofinansowanie kosztów przygotowania i wydania publikacji naukowej pracownika w czasopiśmie naukowych posiadających *Impact Factor*

Poddziałanie 3 : Wsparcie aktywnego uczestnictwa w czołowych konferencjach naukowych

Poddziałanie 4 : Wsparcie działalności naukowej w zakresie realizacji nowych projektów badawczych w ramach rozwoju kadry naukowej

Poddziałanie 6 : Podnoszenie kwalifikacji pracowników naukowych WCB

Obszar 2: Mobilność pracowników, doktorantów i studentów WCB

Poddziałanie 1 : Wsparcie organizacji staży i stypendiów naukowych. Krótkoterminowe wyjazdy naukowe (długość pobytu: do 1 miesiąca)

VII. K. Członkostwo w międzynarodowych i krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych

Członek Stowarzyszenia TOP500 Innovators – powołanego z inicjatywy Absolwentów Programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Top 500 Innovators: Science - Management – Commercialization

VII. L. Recenzowanie publikacji w czasopiśmie międzynarodowych i krajowych

Czasopismo	Liczba recenzji
Europ J. Med. Chem	1
Inorg. Chem	1
J. Mol. Struct	3
Molecules	2
Research on Chemical Intermediates	1
Thermochemica Acta	1
ZAAC	3
Chinese J. Chem.	1
Drug Design. Development and Therapy	1
RSC Advances	1
Suma	15


.....
Podpis Habilitanta