

Dr inż. Dorota Prukała

***Badania fotoindukowanych procesów zachodzących w
solach hydroksystilbazoliowych oraz pochodnych alloksazyn
w zależności od polarności i pH środowiska***

Autoreferat w języku polskim wraz z wykazem innych osiągnięć związanych z działalnością dydaktyczną, współpracą naukową i popularyzacją nauki, podlegających ocenie zgodnie z Rozporządzeniem Ministra NiSzW z 01.09.2011 r. w sprawie oceny habilitantów.

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



Poznań 2016

Spis treści

Załącznik 1

Kopia dyplomu doktorskiego

Załącznik 2

1. Informacje o autorze	5
1.1. Wykształcenie i stopnie naukowe.....	5
1.2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	5

Załącznik 3

Autoreferat

2. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego	7
2.1. Lista artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania.....	7
2.2. Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	10
2.2.1. Wstęp.....	10
2.2.2. N-benzylo podstawione halogenki (<i>E</i>)-hydroksystilbazoliowe. Wprowadzenie.....	12
2.2.3. Właściwości solwatochromowe hemicyjanin i merocyjanin N-benzylo- (<i>E</i>)-hydroksystilbazoliowych.....	16
2.2.4. Równowagi kwasowo - zasadowe N-benzylo- podstawionych halogenków (<i>E</i>)-hydroksystilbazoliowych w stanie podstawowym i wzbudzonym.....	23
2.2.5. Alloksazyny i ich pochodne. Wprowadzenie.....	24
2.2.6. Wpływ rozpuszczalnika na właściwości spektralne i fotofizyczne 5-deazaalloksazyn.....	27
2.2.7. Wpływ pH na właściwości spektralne i fotofizyczne pochodnych alloksazyn (lumichromów).....	31
2.2.8. Wpływ pH na właściwości spektralne i fotofizyczne pochodnych 5-deaza- alloksazyn.....	34
2.3. Podsumowanie i elementy nowości naukowej.....	37
2.4. Perspektywy rozwoju.....	39
2.5. Literatura cytowana.....	39
3. Podsumowanie osiągnięć naukowych	42
3.1. Osiągnięcia naukowe dotyczące poszczególnych stopni naukowych oraz pozostałych prac habilitantki.....	42
3.1.1. Publikacje w czasopismach naukowych (wykaz A Ministra NiSW i/lub lista ERIH / JCR, cytowania wg Web of Science).....	45

-przed uzyskaniem stopnia doktora.....	45
-po uzyskaniu stopnia doktora.....	46
3.1.2. Publikacje spoza listy filadelfijskiej.....	53
3.1.3. Komunikaty naukowe.....	58
-przed uzyskaniem stopnia doktora.....	58
-po uzyskaniu stopnia doktora.....	59
4. Działalność dydaktyczna.....	62
4.1. Prowadzenie zajęć i opracowywanie nowych zajęć (jeśli zaznaczono) dla studentów I i II stopnia Wydziału Chemii UAM.....	62
4.2. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska.....	63
4.3. Opieka naukowa nad doktorantem.....	63
4.4. Opieka nad dyplomantami.....	63
5. Udział w projektach krajowych i zagranicznych.....	64
6. Współpraca z innymi ośrodkami badawczymi.....	65
7. Recenzje prac w czasopismach z listy JCR.....	65
8. Staże zagraniczne.....	65
9. Członkostwo w towarzystwach naukowych.....	65
10. Nagrody i wyróżnienia.....	65
11. Zainteresowania pozanaukowe.....	66
Załącznik 4. Kopie publikacji wchodzących w skład monotematycznego cyklu publikacji wskazanego jako osiągnięcie naukowe.	
Załącznik 5. Oświadczenia współautorów.	
Załącznik 6. Information about the author with personal data (in English).....	73-74
Załącznik 7. Self-presentation (in English).....	75-133

Załącznik 1. Kopia dyplomu doktorskiego

1. Informacje o autorze

Imię i nazwisko – Dorota Prukala

Data i miejsce urodzenia: 13.03.1965, Poznań

Dane kontaktowe

Pracownia Fotochemii Stosowanej

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

ul. Umultowska 89b

61-614 Poznań

e-mail: dprukala@amu.edu.pl

tel.: 664450918

1.1. Wykształcenie i stopnie naukowe. (Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.)

28.06.1989 magister inżynier chemii; Politechnika Poznańska, Poznań,
Wydział Technologii Chemicznej,
specjalność: chemia i technologia organiczna.

Praca magisterska pt.: “Badanie właściwości elektrostatycznych wybranych IV-rzędowych soli amoniowych.”

Promotor: prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak.

16.05.1997 doktor nauk chemicznych; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Wydział Chemii.

Rozprawa doktorska pt.: „Synteza i właściwości fizykochemiczne potencjalnie biologicznie czynnych N-podstawionych pochodnych aminokwasów.”

Promotor: prof. dr hab. Elżbieta Wyrzykiewicz.

1.2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

01.10.1989 – 31.08.1997 asystent, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w
Poznaniu, Wydział Chemii
Zakład Spektrometrii Masowej Związków Organicznych
ul. Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

01.09.1997 – 01.10.2006 adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w

Poznaniu, Wydział Chemii
Zakład Spektrometrii Masowej Związków Organicznych
ul. Grunwaldzka 6

W tym okresie:

czerwiec 1997 – 30 listopad 1997 – zwolnienie lekarskie

30.11.1997 – 01.03.2003 – dwa urlopy macierzyńskie i wychowawcze

30.08.2004 – 01.03.2005 – zwolnienie lekarskie związane z pobytem w szpitalu i długotrwałą chorobą oraz rekonwalescencją

01.10.2006 – obecnie

adiunkt, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w
Poznaniu, Wydział Chemii
Pracownia Fotochemii Stosowanej
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Autoreferat

2. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego.

Osiągnięciem naukowym wynikającym 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.) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt.:

„Badania fotoindukowanych procesów zachodzących w solach hydroksystilbazoliowych oraz pochodnych alloksazyn w zależności od polarności i pH środowiska.”

2.1. Lista artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania.

Rozprawa habilitacyjna obejmuje cykl dziesięciu publikacji [H1]-[H10], które były publikowane w czasopismach znajdujących się w Journal Citation Reports. Publikacje w wersji drukowanej są dołączone w załączniku 4, a w wersji PDF na płytach CD. *Impact Factor* (IF) tych czasopism oraz punkty MNiSW przyznawane za publikację w tych czasopismach są podawane wg roku publikowania prac. Sumaryczny *Impact Factor* dla tych publikacji wynosi **IF = 27,594**, średni IF na pracę to **2,76**. Suma punktów MNiSW dla tych prac wynosi **285**, średnia liczba punktów MNiSW na pracę to **28,5** punktu. W tabeli został ujęty procentowy udział habilitanta wraz z określeniem jego wkładu do każdej pracy. Oświadczenia współautorów wraz z określeniem ich indywidualnego wkładu pracy znajdują się w załączniku nr 5. Średni udział habilitantki w tych pracach to 73,1 %.

Nr	Publikacja	IF	Punkty MNiSW	Udział w %
H1	<p>D. Prukała*, W. Prukała, I.V. Khmelinskii, M. Sikorski, <i>Photophysical properties of izomeric N-chlorobenzyl substituted (E)-2' (3'-or 4')-hydroxy-4-stilbazolium chlorides in alcohols</i>, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>, 2011, 13, 6981-6991.</p> <p>*-autor do korespondencji</p> <p>Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu badań, syntezie merocyjaniny, wykonaniu pomiarów widm absorpcji, emisji oraz widm wzbudzenia fluorescencji, interpretacji wyników oraz napisaniu manuskryptu. Dyskutowałam też z recenzentami i korespondowałam z edytorem. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu, wraz z fotografiami.</p>	3,573	40	83%
H2	<p>D. Prukała*, W. Prukała, I.V. Khmelinskii, J. Karolczak, M. Sikorski, <i>Influence of water on photophysical properties of N-bromobenzyl- or -nitrobenzyl derivatives of substituted 4-hydroxystilbazolium hemicyanines</i>, <i>Photochem. Photobiol. Sci.</i>, 2011, 10, 1670-1679.</p> <p>*-autor do korespondencji</p> <p>Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu i</p>	2.584	20	80%

	wykonaniu badań, syntezie merocyjanin, wykonaniu pomiarów widm absorpcji, emisji oraz widm wzbudzenia fluorescencji dla związków w rozpuszczalnikach organicznych oraz roztworach wodnych o różnych wartościach pH, interpretacji wyników; oraz napisaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami i korespondencji z edytorem. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu.			
H3	D. Pukała*, W. Pukała, M. Gierszewski, J. Karolczak, I. Khmelinskii, M. Sikorski, Influence of pH on photophysical properties of (E)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4-hydroxystyryl)-pyridinium chloride , <i>Photochem. Photobiol. Sci.</i> , 2012 , 11, 1454-1564. *-autor do korespondencji Mój udział w pracy polegał na opracowaniu koncepcji pracy, wykonaniu części badań i pomiarów widm absorpcji, emisji oraz widm wzbudzenia fluorescencji, interpretacji wyników; oraz napisaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami i korespondencji z edytorem. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu.	2,584	20	70%
H4	D. Pukała*, W. Pukała, M. Gierszewski, J. Karolczak, I. Khmelinskii, M. Sikorski, The effects of pH and hydrogen bonds on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemicyanine and merocyanine , <i>Dyes and Pigments</i> , 2014 , 108, 126-139. *-autor do korespondencji Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, otrzymaniu merocyjaniny, interpretacji wyników wraz z obliczeniami, wykonaniu widm absorpcji, fluorescencji i widm wzbudzenia fluorescencji dla roztworów hemi- i merocyjaniny w roztworach rozpuszczalników organicznych, napisaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami, korespondencji z edytorem. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu, wraz z fotografiami.	3,468	40	70%
H5	D. Pukała*, I. Khmelinskii, J. Koput, M. Gierszewski, T. Pędziński, M. Sikorski, Photophysics, excited-state double proton transfer, and hydrogen bonding properties of 5-deazaalloxazines , <i>Photochem. Photobiol.</i> , 2014 , 90, 972-988. *-autor do korespondencji Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, wykonaniu części syntez, interpretacji wyników i wykonaniu pomiarów wszystkich widm w rozpuszczalnikach organicznych w zakresie UV/Vis, wykonaniu części pomiarów czasów życia fluorescencji (dla 5-deazaalloksazyny), wykonaniu obliczeń statystycznych dotyczących właściwości solwatochromowych badanych związków oraz obliczeń dotyczących reakcji przeniesienia protonu, napisaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami, korespondencji z edytorem.	2,684	25	77%
H6	D. Pukała*, M. Taczowska, M. Gierszewski, T. Pędziński, M. Sikorski, Spectroscopy and photophysics of monomethyl-substituted derivatives of 5-deazaalloxazine and 10-ethyl-5-deaza-Isoalloxazine , <i>J. Fluoresc.</i> , 2014 , 24, 505-521. *-autor do korespondencji Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu	1,667	25	70%

	koncepcji pracy, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis, interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami i korespondencji z edytorem.			
H7	<p>D. Prukała*, M. Gierszewski, M. Kubicki, T. Pędziński, E. Sikorska, M. Sikorski, Spectroscopy and photophysics of trimethyl-substituted derivatives of 5-deazalloxazines. Experimental and theoretical approaches, <i>J. Mol. Struct.</i>, 2015, 1079, 139-146.</p> <p>*-autor do korespondencji</p> <p>Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, wykonaniu części syntez, interpretacji i pomiarze widm w zakresie UV/Vis przy użyciu różnych stacjonarnych technik, napisaniu manuskryptu, dyskusji z recenzentami i korespondencji z edytorem. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu, wraz z odręcznym rysunkiem do Graphical Abstract.</p>	1,599	20	68%
H8	<p>D. Prukała*, E. Sikorska, J. Koput, I. Khmelinskii, J. Karolczak, M. Gierszewski, M. Sikorski*, Acid-base equilibriums of lumichrome and its 1-methyl, 3-methyl and 1,3-dimethyl derivatives, <i>J. Phys. Chem., A</i>, 2012, 116, 7474-7490.</p> <p>*-autorzy do korespondencji</p> <p>Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, interpretacji i pomiarze widm w zakresie UV/Vis przy użyciu różnych stacjonarnych technik, w tym widm emisji i widm synchronicznych, pomiarach części czasów życia fluorescencji, napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu, wraz z odręcznym rysunkiem do Graphical Abstract.</p>	2,946	35	54%
H9	<p>D. Prukała*, M. Gierszewski, T. Pędziński, M. Sikorski, Influence of pH on spectral and photophysical properties of 9-methyl-5-deazaalloxazine and 10-ethyl-5-deazaalloxazine, <i>J. Photochem. Photobiol. A</i>, 2014, 275, 12-20.</p> <p>*-autor do korespondencji</p> <p>Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, pomiarze widm w zakresie UV/Vis przy użyciu różnych technik, wykonaniu widm synchronicznych dla związków w roztworach wodnych o różnych wartościach pH, interpretacji wyników, napisaniu manuskryptu oraz dyskusji z recenzentami. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu.</p>	2,291	25	82%
H10	<p>D. Prukała*, M. Gierszewski, J. Karolczak, M. Sikorski, Study of photophysical properties of 5-deazaalloxazine and 1,3-dimethyl-5-deazaalloxazine in dependence of pH using different spectral techniques, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> 2015, 17, 18729-18741</p> <p>*-autor do korespondencji</p> <p>Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu koncepcji badań, wykonaniu części pomiarów widm absorpcji, emisji, widm wzbudzenia fluorescencji, widm synchronicznych i widm totalnej fluorescencji w roztworach wodnych o różnych wartościach pH, interpretacji wyników badań, oraz napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Wykonałam także oprawę graficzną manuskryptu.</p>	4,198	35	75%

2.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

2.2.1. Wstęp

Celem naukowym badań objętych postępowaniem habilitacyjnym była analiza właściwości spektralnych i fotofizycznych wybranych pochodnych związków aromatycznych o strukturze alloksazyn i 5-dezaalloksazyn, oraz pochodnych (*E*)-hydroksystilbazolu (halogenków *N*-benzylo-(*E*)-hydroksystilbazoliowych). Szczególnie interesował mnie wpływ właściwości użytego rozpuszczalnika, a także pH środowiska na procesy zachodzące w badanych cząsteczkach pod wpływem absorpcji promieniowania z zakresu UV/Vis. Analizowałam oddziaływania specyficzne i niespecyficzne pomiędzy cząsteczkami tych związków a rozpuszczalnikiem w stanach podstawowych i wzbudzonych. Badania skupiały się na określeniu właściwości solwatochromowych wyżej wymienionych związków, a także odnosiły się do struktury i rodzaju wiązań wodorowych w kompleksach badana cząsteczka - rozpuszczalnik. Obliczałam też ogólny wkład energii wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczką rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem w różnicę energii cząsteczek pomiędzy stanami podstawowym i wzbudzonym (niezrelaksowanym - S_1^{FC} i zrelaksowanym - S_1^{Rel}).

Analizując wpływ rozpuszczalnika na właściwości spektralne i fotofizyczne badanych związków korzystałam ze skali rozpuszczalnikowej Catalán'a [1] oraz ze skali polarności rozpuszczalników w funkcji Δf (ϵ , n). Funkcja Δf , czyli tzw. polaryzowalność orientacyjna pozwala na oszacowanie zmian momentów dipolowych cząsteczek pod wpływem wzbudzenia i ujęta jest w równaniu Lipperta-Matagi [2,3]. Szacowałam też zmiany momentów dipolowych cząsteczek badanych związków zachodzące w wyniku ich wzbudzenia. Szacowanie to polegało na analizie obliczonych specyficznych i niespecyficznych oddziaływań cząsteczka – rozpuszczalnik na podstawie multiparametrowej skali Catalán'a i nanoszenie ich na wykres zależności parametrów spektralnych od Δf (ϵ , n). W badaniach właściwości solwatochromowych ww. związków wykorzystywałam także skalę Kamleta-Tafta [4]. Obie te skale separują oddziaływania specyficzne od niespecyficznych. Badanie oddziaływań ww. związków z rozpuszczalnikami polegało na analizie regresji wielorakiej bazującej na czterech parametrach rozpuszczalnikowych (SP, SdP, SA i SB) podanych przez Catalán'a w pracy z 2009 roku [1]. Równanie regresji wielorakiej przyjmuje postać podaną poniżej:

$$A = A_0 + a_{SP} \times SP + b_{SdP} \times SdP + c_{SA} \times SA + d_{SB} \times SB \quad (1)$$

Gdzie:

A – parametr spektralny (np. $\nu_{\text{Abs}}/\text{cm}^{-1}$) zmierzony w danym rozpuszczalniku; A_0 – statystycznie oszacowana wartość parametru spektralnego (np. $\nu_{\text{Abs0}}/\text{cm}^{-1}$) w fazie gazowej; SP – parametr określający polaryzowalność rozpuszczalnika; SdP – parametr określający dipolarność rozpuszczalnika; SA - parametr kwasowości rozpuszczalnika określający jego zdolność do bycia donorem wodoru w wiązaniach wodorowych; SB - parametr zasadowości rozpuszczalnika określający jego zdolność do bycia akceptorem wodoru w wiązaniach wodorowych. Skrócone wyrażenia – „kwasowość” i „zasadowość” rozpuszczalnika będą używane przeze mnie w dalszej części referatu. Współczynniki a_{SP} , b_{SdP} , c_{SA} , d_{SB} są to cząstkowe współczynniki regresji opisujące wpływ i-tej zmiennej niezależnej (danego parametru rozpuszczalnika) na zmienną zależną (badaną wielkość). Eliminacja wkładu energii wiązań wodorowych (obliczonych na podstawie skali Catalán’a) z zależności $\nu_{\text{Abs}}/\text{cm}^{-1}$ (lub $\nu_{\text{Em}}/\text{cm}^{-1}$) od $\Delta f(\epsilon, n)$, pozwoliła na oszacowanie zmian momentów dipolowych w stanach wzbudzonych (S_1^{FC} i S_1^{Rel}) badanych związków w porównaniu do stanu podstawowego. W tym celu obliczałam hipotetyczne wartości maksimów absorpcji ($\nu'_{\text{Abs}}/\text{cm}^{-1}$) i wartości maksimów emisji ($\nu'_{\text{Em}}/\text{cm}^{-1}$) dla każdej substancji w danym rozpuszczalniku, uwzględniając tylko oddziaływanie niespecyficzne rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona. Wartości tych maksimów obliczałam na podstawie równań podanych poniżej:

$$\nu'_{\text{Abs}} = (\nu_{\text{Abs0}} + a_{\text{SP}} \times \text{SP} + b_{\text{SdP}} \times \text{SdP}) \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

$$\nu'_{\text{Em}} = (\nu_{\text{Em0}} + a_{\text{SP}} \times \text{SP} + b_{\text{SdP}} \times \text{SdP}) \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

W równaniach tych używano wartości ν_{Abs0} i ν_{Em0} , oraz parametrów a_{SP} i b_{SdP} obliczonych wcześniej na podstawie równania (1).

Badałam także właściwości kwasowo-zasadowe wyżej wymienionych związków w stanie podstawowym oraz zmiany tych właściwości zachodzące po przejściu ich cząsteczek ze stanu podstawowego do singletowego stanu wzbudzonego.

Wyznaczałam wartości pK_a oraz pK_a^* , zarówno dla stanów podstawowych, jak i dla singletowych stanów wzbudzonych badanych związków. Moim zdaniem, prawidłowe wyznaczenie tych wartości, oraz analiza równowag kwasowo-zasadowych dla tych związków nie jest zadaniem trywialnym, zarówno dla soli N-benzyl-(*E*)-hydroksystilbazoliowych, których stany wzbudzone mają charakter stanu z przeniesieniem ładunku tzw. „charge transfer state”, jak i dla pochodnych alloksazyn i 5-dezaalloksazyn, których cząsteczki posiadają liczne centra mogące ulec reakcjom protonacji/deprotonacji.

Interesowała mnie także struktura halogenków N-benzyl-(*E*)-hydroksystilbazoliowych i ich dehydrohalogenowanych pochodnych. Związki te mają strukturę benzenoidową lub

chinoidową, w zależności od stanu, w jakim się znajdują (stan podstawowy lub stan wzbudzony), w zależności od polarności środowiska, a także od jego kwasowości (zasadowości). Analizowałam też tautomeryzację cząsteczek alloksazyn i 5-deazaalloksazyn (oraz 5-deazaizoalloksazyn) polegającą na przechodzeniu od formy alloksazynowej do izoalloksazynowej (lub odwrotnie), zachodzącą w wyniku reakcji protonacji/deprotonacji w szerokim zakresie pH, w stanie podstawowym i singletowym stanie wzbudzonym.

Dane eksperymentalne, dotyczące właściwości spektralnych (w zakresie UV/Vis) pochodnych alloksazyny (5-deazaalloksazyny) były przeze mnie porównywane z obliczeniami opartymi na metodach TD-DFT i *ab initio*. Przy użyciu tych metod obliczono struktury elektronowe cząsteczek oraz energie i siły oscylatora dla przejść elektronowych typu S_0-S_i , S_0-T_i , T_1-T_i .

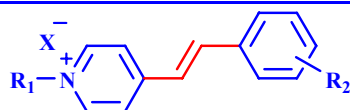
Obliczone przeze mnie, na podstawie równania regresji wielorakiej, wartości parametru spektralnego w fazie gazowej $A_0 = \nu_{\text{Abs0}}/\text{cm}^{-1}$ (równanie 1), były porównywane z obliczonymi teoretycznie (metodą TD-DFT) wartościami energii przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1$ dla pojedynczych molekuł.

W moich badaniach posługiwałam się metodami spektroskopii stacjonarnej, absorpcyjnej i emisyjnej w zakresie UV/Vis jak i metodami spektroskopii czasowo-rozdzielczej. Analizowałam widma absorpcji, widma emisji, widma wzbudzenia fluorescencji, widma fluorescencji synchronicznej oraz trójwymiarowe widma fluorescencji całkowitej. Badania kinetyczne polegały głównie na wyznaczeniu czasów życia cząsteczek we wzbudzonych stanach singletowych, przy pomocy analizy zaników emisji, w różnych rozpuszczalnikach lub w roztworach wodnych o różnych wartościach pH.

Pochodne 5-deazaalloksazyny były syntezowane przeze mnie lub przez studentów wykonujących prace magisterskie pod moją opieką. Skład elementarny i struktura związków zostały potwierdzone metodami spektrometrii masowej, jakimi są ESI-MS i EI-MS, a także za pomocą analizy elementarnej, widm ^1H NMR i analizy rentgenograficznej. Syntezowałam też dehydrohalogenowane pochodne halogenków N-benzylo-(*E*)-hydroksystilbazoliowych.

2.2.2. Halogenki N-benzylo-(*E*)-hydroksystilbazoliowe. Wprowadzenie.

Heterocykliczne pochodne stilbenu, stanowiące przedmiot moich zainteresowań, posiadają system π -sprzężonych wiązań podwójnych, który pełni rolę chromoforu oraz podstawniki elektronodonorowe i elektronoakceptorowe usytuowane na przeciwległych końcach tego układu. Związki te zaliczane są do grupy tzw. „push-pull” stilbenów [5-7]. Sole hydroksystilbazoliowe zalicza się również do klasy połączeń zwanych hemicyjaninami.



R_1 - podstawnik alifatyczny lub aromatyczny, R_2 - podstawnik elektronodonorowy typu: -OH, -OCH₃, -NH₂, -N(CH₃)₂, w położeniach *-para* lub/i *-orto*, X^- - z reguły anion halogenkowy

Rysunek 1. Hemicyaniny stilbazoliowe.

W literaturze chemicznej dotyczącej tego typu soli organicznych najczęściej spotyka się pochodne posiadające dodatkowo naładowany atom azotu podstawiony grupami aromatycznymi lub alifatycznymi (R_1) (**Rys. 1**). Natomiast ugrupowania elektronodonorowe (R_2), usytuowane w położeniu *para*- (rzadziej w położeniu *orto*- lub *orto*- i *para*-) stanowią podstawniki hydroksylowe, metoksyłowe (alkoksyłowe) lub aminowe (w tym N-alkilo lub N,N-dialkiloaminowe). Przeciwnymi w tego typu połączeniach chemicznych są najczęściej aniony halogenkowe, rzadziej siarczanowe lub rodankowe (X^-). Pod względem właściwości spektralnych, fotofizycznych i fotochemicznych najbardziej przebadaną grupą hemicyanin stilbazoliowych stanowią sole aminostilbazoliowe. Struktura związków tego typu, zapisywana często w skrócie, jako $D-\pi-A^+X^-$, przedstawiona jest na **Rys. 1**.

W moich badaniach wykorzystywałam również dehydrohalogenowane pochodne hemicyanin stilbazoliowych zwane też merocyjaninami. Postuluje się, iż mogą one przybierać różne struktury w stanie podstawowym, w zależności od polarności środowiska (**Rys. 2**). Nazwę „merocyjaniny” dla tego typu związków będę używać w dalszej części referatu.

Najbardziej znaną wśród merocyjanin jest tzw. merocyjanina Brooker'a, która wykazuje największe przesunięcie solwatochromowe jakie kiedykolwiek zarejestrowano. Różnica przesunięć maksimów absorpcji dla tej merocyjaniny w wodzie i chloroformie wynosi $> 6500 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Postuluje się, iż hemicyaniny i merocyjaniny stilbazoliowe pod wpływem światła są wzbudzane do stanu z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku (ang. intramolecular charge transfer state – ICT). Energetyczne położenie tego typu stanów wzbudzonych silnie zależy od polarności oraz od pH środowiska (znaczące efekty solwatochromowe) [6]. Ciekawe właściwości fotofizyczne „push-pull” stilbenów (związane z wysokimi wartościami molowych współczynników absorpcji i/lub wydajnością kwantową



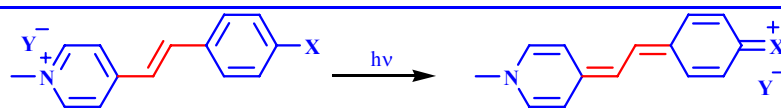
struktura "zwitterionowa", benzenoidowa

R_1 - podstawnik alifatyczny lub aromatyczny.

struktura chinoidowa

Merocyjanina Brooker'a, gdy $R_1 = -\text{CH}_3$

Rysunek 2. Struktury merocyjanin stilbazoliowych.



Stan podstawowy, forma benzenoidowa

Stan wzbudzony, forma chinoidowa

Rysunek 3. Postulowane formy hemicyjaniny stilbazoliowej w stanie podstawowym i wzbudzonym [19,23]

fluorescencji), ich zdolność do gromadzenia się w organellach komórkowych [9] i wbudowywania się w struktury polipeptydów i protein [10-12], a także wykazywane przez nie nieliniowe właściwości optyczne powodują, że znajdują one szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, np.: jako znaczniki fluorescencyjne, termometry fluorescencyjne, znaczniki do monitorowania procesów polimeryzacji itp. [13-22].

Hemicyjaniny hydroksystilbazoliowe, a także aminostilbazoliowe, wykazują tzw. negatywny solwatochromizm [5-8]. Negatywny solwatochromizm hemicyjanin hydroksystilbazoliowych (hipsochromowe przesunięcie maksimum pasm absorpcji w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika) jest związany ze znacznym spadkiem momentu dipolowego tych związków w stanie wzbudzonym w porównaniu do stanu podstawowego. Dla prostej soli (*E*)-1-(4-metylo)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowej przedstawionej na **Rys. 3**, przejście ze stanu podstawowego do wzbudzonego powoduje zmianę jej momentu dipolowego z 12,24 D na 2,05 D [19]. Postuluje się też, że w stanie wzbudzonym cząsteczki hemicyjanin hydroksystilbazoliowych, w wyniku zmiany rozkładu gęstości elektronowej, przybierają formę chinoidową z ładunkiem dodatnim usytuowanym na atomie tlenu grupy $X = OH$ (**Rys. 3**) (lub też na atomie azotu grupy aminowej, jeśli dotyczy to hemicyjanin aminostilbazoliowych) [19,23]. Natomiast anion (Y^-), pierwotnie usytuowany blisko dodatnio naładowanego atomu azotu grupy pirydynowej przesuwa się w kierunku tlenu lub grupy aminowej [23]. Według innego modelu cząsteczka ta w stanie wzbudzonym przybiera formę pośrednią między skrajnymi formami benzenoidową (aromatyczną) i chinoidową i jest określana jako struktura polimetinowa [24].

Widma absorpcji hemicyjanin stilbazoliowych charakteryzują się często pasmami, które przypisywane są różnego typu asocjatom. Cząsteczki hemicyjanin stilbazoliowych wykazują bowiem dużą tendencję do tworzenia dimerów oraz wyższych merów [25-31]. Takie asocjaty mogą przybierać formę agregatów typu H lub agregatów typu J. Pasma absorpcji agregatu typu H (ang. card-pack) ulega przesunięciu w stronę krótkofalową względem pasma absorpcji monomeru. Dla agregatów typu J (ang. head to tail) ten efekt jest odwrotny. Efekt rozszczepienia ekscytonowego, czyli rezonansowego rozszczepienia wzbudzonych poziomów

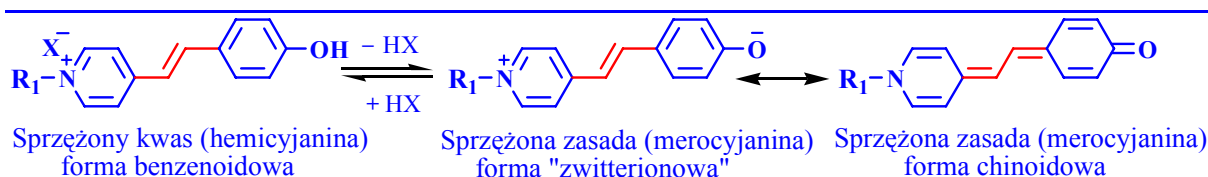
energetycznych molekuł wchodzących w skład tego typu agregatów i pojawianie się asocjacyjnych pasm absorpcji został wyjaśniony przez McRae i Kasha [32,33].

Natomiast merocyjaniny hydroksystilbazoliowe (**Rys. 2**) należą do związków, którym przypisuje się tzw. „odwrócony solwatochromizm” [34-41]. Odwrócony solwatochromizm polega na zmianie solwatochromizmu pozytywnego, wykazywanego przez cząsteczki w rozpuszczalnikach o małej polarności ($f(\epsilon_r) < 0,4$), na solwatochromizm negatywny wykazywany przez cząsteczki w rozpuszczalnikach o większej polarności ($f(\epsilon_r) > 0,4$). To zjawisko jest tłumaczone istnieniem dwóch różnych struktur merocyjanin hydroksystilbazoliowych w roztworach w stanie podstawowym w zależności od polarności rozpuszczalnika (forma 1 i forma 2 - **Rys. 2**) [37]. Niektórzy autorzy odrzucają jednak takie wyjaśnienie, tłumacząc że solwatochromizm merocyjanin wynika z rozszczepienia poziomów oscylacyjnych poszczególnych poziomów elektronowych cząsteczki [39], lub poprzez zjawisko tworzenia agregatów [39]. Dyskusja dotycząca kwestii istnienia „odwróconego solwatochromizmu” merocyjanin trwa nadal [42-44].

Uważa się, że w stanie wzbudzonym struktura merocyjanin jest zbliżona do struktury chinoidowej (forma 2, **Rys. 2**). Zmiana struktury cząsteczki na chinoidową związana jest ze zmniejszeniem się jej momentu dipolowego w stanie S_1 [43]. Obliczenia teoretyczne prowadzą do wniosku, że merocyjanina Brooker’a w stanie podstawowym i w stanie S_1 (Francka-Condon) jest mieszaniną cząsteczek o strukturze chinoidowej i „zwitterionowej” w proporcji zależnej od polarności rozpuszczalnika [45].

Kation hemicyjaniny hydroksystilbazoliowej i jego dehydrohalogenowana pochodna (merocyjanina) są parą sprzężonego kwasu i sprzężonej zasady (**Rys. 4**).

Wartości pK_a obliczone dla równowag kwasowo-zasadowych hemicyjanin hydroksystilbazoliowych, w stanie podstawowym, wynoszą od 7,9 do 9,9, w zależności od rodzaju podstawnika na atomie azotu i w grupie hydroksyfenylowej [46-49]. Merocyjaniny hydroksystilbazoliowe można wyodrębnić z wodnych roztworów hemicyjanin po dodaniu odpowiedniej ilości zasady (nieorganicznej lub organicznej) i odsączeniu wypadłych osadów. Uważa się, że hemicyjaniny hydroksystilbazoliowe są bardziej kwasowe w stanie wzbudzonym niż w stanie podstawowym. Podawane w literaturze wartości pK_a^* , obliczone



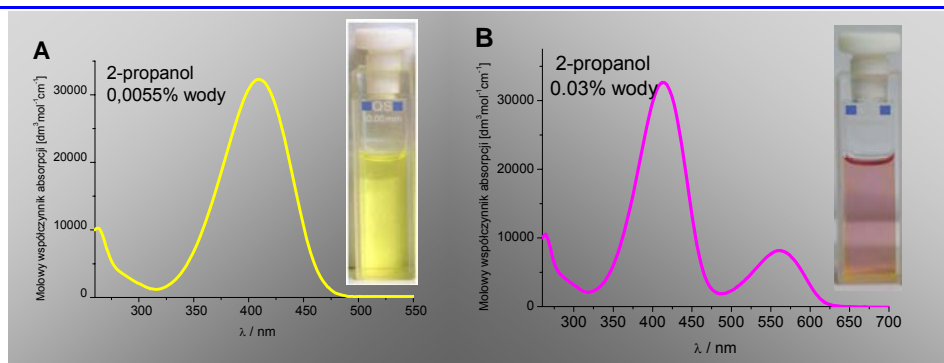
Rysunek 4. Równowagi kwasowo-zasadowe hemicyjanin hydroksystilbazoliowych

przy użyciu cyklu Förstera, są bowiem niższe niż wartości pK_a w stanie podstawowym [46,47,50].

2.2.3. Właściwości solwatochromowe hemicyjanin i merocyjanin N-benzylo-(E)-hydroksystilbazoliowych.

Praca [H1] zawiera charakterystykę właściwości spektralnych i fotofizycznych chlorków (E)-1-(4- (oraz 3- lub 2-)chlorobenzyl)-4-(4'-(oraz 3'- lub 2'-)hydroksystyrylo)pirydyniowych w alkoholach. Widma emisyjne oraz widma wzbudzenia fluorescencji rejestrowano posługując się zarówno trybem RA (ang. right angle mode), jak i trybem FF (ang. front face mode). Wszystkie badane przeze mnie związki chemiczne charakteryzują się hipsochromowym przesunięciem pasm absorpcji w miarę wzrostu polarności rozpuszczalnika. Chlorki hydroksystilbazoliowe posiadające w pierścieniu benzenowym podstawnik –OH w pozycji *orto* i/lub *para* w stosunku do mostka etylenowego są ekstremalnie wrażliwe na obecność wody w rozpuszczalnikach organicznych. Wyjaśnienie tego zjawiska uważam za bardzo ważne, ponieważ z reguły uważa się, że bardzo mała ilość wody (w wysokiej jakości rozpuszczalnikach jest zwykle mniejsza niż 0,1%) i innych śladowych zanieczyszczeń nie wpływa istotnie na położenie lub/i obecność dodatkowych pasm w widmach absorpcji i emisji badanych związków organicznych.

Roztwory badanych przeze mnie związków są żółte w rozpuszczalnikach zawierających znikome ilości wody (np. w 2-propanolu z 0,0055% zawartością wody). Przy większej, ale wciąż małej zawartości wody (0,033 - 0,050%) roztwory hemicyjanin przybierają barwę czerwoną. **Rys. 5** przedstawia widmo absorpcji jednego z tych związków w prawie bezwodnym 2-propanolu (panel A) charakteryzujące się jednym pasmem absorpcji, oraz widmo absorpcji tego samego związku w 2-propanolu zawierającym wodę (panel B), charakteryzujące się dwoma pasmami. Intensywność tych pasm zmieniała się w miarę rozcieńczania w sposób sugerujący istnienie w roztworze agregatów typu H. Jednakże analiza tego zjawiska pozwoliła mi na przypisanie dodatkowego długofalowego pasma merocyjaninom powstającym *in situ* w roztworach hemicyjanin. Zważywszy, że roztwory związków posiadających w pierścieniu benzenowym podstawnik –OH w pozycji *orto* i *para* w stosunku do mostka etylenowego, wykazują dodatkowe długofalowe pasma absorpcji, a związki mające podstawnik –OH w pozycji *meta* nie wykazują takich pasm, można wywnioskować, że pasma absorpcji powstających merocyjanin mają charakter pasm typu „charge transfer”. Można więc stwierdzić, iż dodatkowe pasma absorpcji nie są efektem asocjacji hemicyjanin hydroksystilbazoliowych, ale są wynikiem hydrolizy tych związków w



Rysunek 5. Widma absorpcji chlorku (*E*)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowego: **A** - w bezwodnym 2-propanolu; **B** - w 2-propanolu zawierającym 0,03% wody.

rozpuszczalnikach zawierających wodę. Nikt wcześniej nie opisał takiego zjawiska dla hemicyjanin hydroksystilbazoliowych. Z kolei dodawanie większych ilości wody destylowanej, której pH jest zazwyczaj niższe od 7, do alkoholowych roztworów zhydrolizowanych hemicyjanin *para*- (lub *orto*-) hydroksystilbazoliowych powoduje ich ponowną protonację, co objawia się zanikiem długofalowego pasma absorpcji oraz przywróceniem żółtego koloru roztworów tych związków.

Pasma emisyjne hemicyjanin *para*- lub *orto*-hydroksystilbazoliowych w alkoholach przesuwają się batochromowo wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, co oznacza, że związki te wykazują dodatni solwatochromizm (zwany też fluorosolvatochromizmem ze względu na to, że dotyczy widm emisji).

Co ciekawe, pochodne stilbazoliowe posiadające w pierścieniu benzenowym podstawnik – OH w pozycji *meta* w stosunku do mostka etylenowego i których wolna para elektronowa na tlenie nie sprzęga się z układem wiązań podwójnych pozostałej części cząsteczki wykazują bardzo znikomą fluorescencję w alkoholach, chociaż w acetonitrylu intensywność fluorescencji tych związków jest duża. Pozostałe związki, posiadające podstawnik –OH w pozycji *orto* lub *para* w stosunku do mostka etylenowego, wykazują właściwości fluorescencyjne w alkoholach emitując zielone światło. Hemicyjaniny *para*- lub *orto*-hydroksystilbazoliowe charakteryzują się znacznymi przesunięciami Stokes'a, co wskazuje na dużą redystrybucję ładunków w ich cząsteczkach po wzbudzeniu. Wyznaczone dla nich wartości wydajności kwantowej fluorescencji w alkoholach mieściły się w granicach od $\phi = 0,006$ do $\phi = 0,015$.

Jedna z merocyjanin, powstająca pod wpływem wody w roztworach rozpuszczalników organicznych, została wyodrębniona i poddana analizie jako związek modelowy. Widma absorpcyjne, emisyjne oraz widma wzbudzenia fluorescencji tej merocyjaniny pozwoliły na

potwierdzenie zaproponowanej przeze mnie hipotezy dotyczącej hydrolizy hemicyjanin hydroksystilbazoliowych.

Publikacja [H2] jest kontynuacją badań dotyczących właściwości spektralnych i fotofizycznych hemicyjanin hydroksystilbazoliowych, a konkretnie bromków (*E*)-1-(4- (oraz 3- i 2-)bromobenzyl-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowych, (*E*)-1-(4- (oraz 3- i 2-)bromobenzyl-4-(4'-hydroksy-3'-metoksytyrylo)pirydyniowych oraz (*E*)-1-(4- (oraz 3- i 2-)nitrobenzyl-4-(4'-hydroksy-3'-metoksytyrylo)pirydyniowych w bezwodnych i zawierających wodę alkoholach oraz w acetonitrylu, a także w samej wodzie.

Maksima pasm absorpcji hemicyjanin 4'-hydroksystilbazoliowych leżą w zakresie od 382 nm (woda) do 418 nm (2-propanol). Maksima absorpcji hemicyjanin 4'-hydroksy-3'-metoksytyrylo leżą w zakresie od 394 nm (woda) do 437 nm (2-propanol). Związki te, podobnie jak poprzednie, w bezwodnych rozpuszczalnikach organicznych wykazują barwę żółtą i charakteryzują się jednym pasmem absorpcji w długofalowej części widma. Natomiast ich widma absorpcji rejestrowane w rozpuszczalnikach zawierających pewne ilości wody (od 0,034% do 0,007%, oznaczone metodą Karla-Fishera) charakteryzowały się dodatkowymi długofalowymi pasmami. Pasma te przypisano powstającym w roztworach merocyjaninom. **Rys. 6** przedstawia zdjęcie roztworów jednej z soli, w rozpuszczalnikach organicznych zawierających wodę oraz w samej wodzie, wraz ze strukturami powstającej w wyniku hydrolizy merocyjaniny. Strukturę „zwitterionową” przypisano merocyjaninom powstającym w bardziej polarnych rozpuszczalnikach, a chinoidową merocyjaninom powstającym w rozpuszczalnikach o mniejszej polarności. Położenia maksimów tych dodatkowych pasm pochodzących od merocyjanin, zależą silnie od rodzaju użytego rozpuszczalnika i dla badanych związków

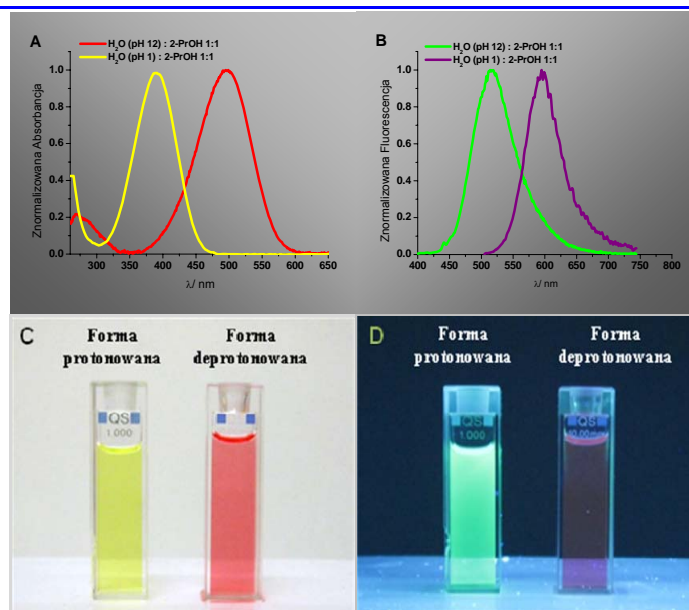


Rysunek 6. Roztwory bromku (*E*)-1-(4-bromobenzyl)-4-(4'-hydroksy-3'-metoksytyrylo)pirydyniowego w rozpuszczalnikach zawierających wodę wraz ze strukturami powstającymi w nich merocyjanin (zdjęcie niepublikowane).

usytuowane są w zakresie od 488 nm (woda) do 640 nm (acetonitryl). Jednocześnie, porównywałam właściwości fotofizyczne merocyjanin powstałych bezpośrednio w roztworach zawierających wodę, bez wyodrębniania, z właściwościami merocyjanin, które zsyntezowałam i wyodrębniłam. Wszystkie badane związki wykazywały duże przesunięcie Stokes'a i charakteryzowały się negatywnym solwatochromizmem. W rozpuszczalnikach polarnych, analizowane przeze mnie hemicyjaniny wykazywały negatywny solwatochromizm rzędu 2000 cm^{-1} , w zakresie wartości Δf od 0,275 (2-propanol) do 0,320 (woda). Dla homologicznych merocyjanin negatywny efekt solwatochromowy jest większy i wynosi ok. 4000 cm^{-1} , dla tego samego szeregu rozpuszczalników. Wyznaczone wydajności kwantowe fluorescencji hemicyjanin hydroksystilbazoliowych są niższe w wodzie i metanolu ($\phi = 0,002 - 0,008$), a wyższe w 2-propanolu i acetonitrylu ($\phi = 0,010 - 0,033$). Pomiarów czasowo-rozdzielcze pozwoliły mi na określenie czasów życia fluorescencji badanych hemicyjanin w rozpuszczalnikach polarnych. Stwierdziłam, że zanik fluorescencji tych związków w 2-propanolu i acetonitrylu charakteryzuje się podwójnie wykładniczą kinetyką. Hemicyjaniny hydroksystilbazoliowe emitują zatem fluorescencję z dwóch stanów, które charakteryzują się różnymi czasami życia w zakresach 60 - 94 ps oraz 113 - 249 ps, w zależności od rodzaju związku oraz od rozpuszczalnika. Krótsze czasy życia fluorescencji przypisałam emisji ze stanu „intramolecular charge transfer” (ICT), a dłuższe emisji ze stanu lokalnie wzbudzonego (LE). Natomiast zanik fluorescencji trzech badanych związków w metanolu jest monowykładniczy, co jest związane z emisją tylko z jednego stanu- prawdopodobnie ze stanu ICT.

Właściwości spektralne i fotofizyczne chlorku (*E*)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo) pirydyniowego w roztworach wodnych o wartościach pH od 1 do 12 i w mieszaninach zawierających wodny roztwór HCl (pH 1) i alkohol oraz wodny roztwór NaOH (pH 12) i alkohol o różnych składach procentowych przedstawiłam w publikacji [H3].

Badany związek i jego deprotonowana (dehydrohalogenowana) pochodna – merocyjanina, wykazywały negatywny solwatochromizm w tego typu mieszaninach. Wydajności kwantowe fluorescencji formy protonowanej (hemicyjaniny) w wodzie są małe, ale większe niż formy deprotonowanej (merocyjaniny). Podobnie w mieszaninach wodno-alkoholowych, wydajności kwantowe fluorescencji formy protonowanej są większe niż formy deprotonowanej. Przejście od formy deprotonowanej do protonowanej powoduje więc ponad piętnastokrotny wzrost wydajności kwantowej fluorescencji. Poglądową fotografię tej sytuacji przedstawiono na **Rys. 7**. W publikacji [H3] przedstawiono też dyskusję nad wpływem polarności środowiska na struktury formy protonowanej (hemicyjaniny) i deprotonowanej

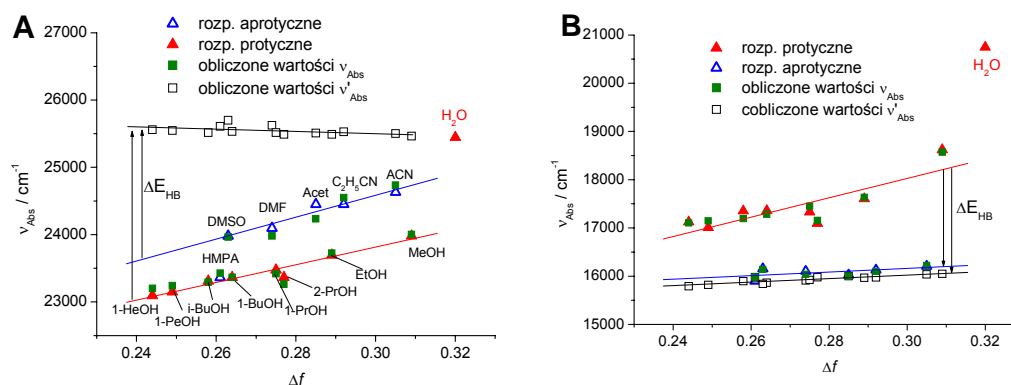


Rysunek 7. **A** - Widma absorpcji chlorku (*E*)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowego i jego deprotonowanej pochodnej; **B** - Widma emisji tych związków; **C** - Zdjęcie badanych związków w świetle widzialnym; **D** - Zdjęcie badanych związków w świetle ultrafioletowym.

(merocyjaniny) badanych związków w stanie podstawowym i singletowym stanie wzbudzonym. Postulowano, że deprotonowana forma tego związku w warunkach doświadczalnych opisanych w publikacji [H3] ma strukturę jonu obojnego.

Praca [H4] dotyczy badań właściwości solwatochromowych hemicyjaniny o nazwie bromek (*E*)-1-(4-bromobenzyl)-4-(4'-hydroksy-3'-metoksystrylo)pirydyniowy oraz jej dehydrohalogenowanej pochodnej - merocyjaniny. Analizując właściwości solwatochromowe tych związków użyto czternastu protycznych i aprotycznych rozpuszczalników (w tym wody) o polarności $\Delta f > 0,24$ (w zakresie $\Delta f \sim 0,25 - 0,32$). Dobór rozpuszczalników był podyktowany faktem słabej rozpuszczalności soli hydroksystilbazoliowych (hemicyjanin) w rozpuszczalnikach niepolarnych. Jednocześnie ich analogi- merocyjaniny wykazują w zastosowanych rozpuszczalnikach tylko jeden typ solwatochromizmu, a mianowicie solwatochromizm negatywny. Dla hemicyjaniny największa różnica pomiędzy wartościami maksimów najbardziej długofalowego pasma (ν_{Abs}) była notowana pomiędzy 1-heksanolem a wodą i wynosiła ok. 2300 cm^{-1} . Natomiast dla merocyjaniny różnica taka wynosiła ok. 4500 cm^{-1} dla maksimów absorpcji rejestrowanych w heksametylofosforoamidzie (HMPA) i w wodzie. W badaniach solwatochromowych posłużono się zarówno skalą polaryzowalności orientacyjnej Δf , jak i zmodyfikowaną, czteroparametrową skalą Catalán'a (Rys. 8 i Rys. 9). Największy wpływ na przesunięcie najbardziej długofalowego pasma absorpcji hemicyjaniny ma zasadowość rozpuszczalnika (parametr SB ang. solvent basicity). Natomiast wpływ kwasowości rozpuszczalnika (parametr SA, ang. solvent acidity) na położenie najbardziej

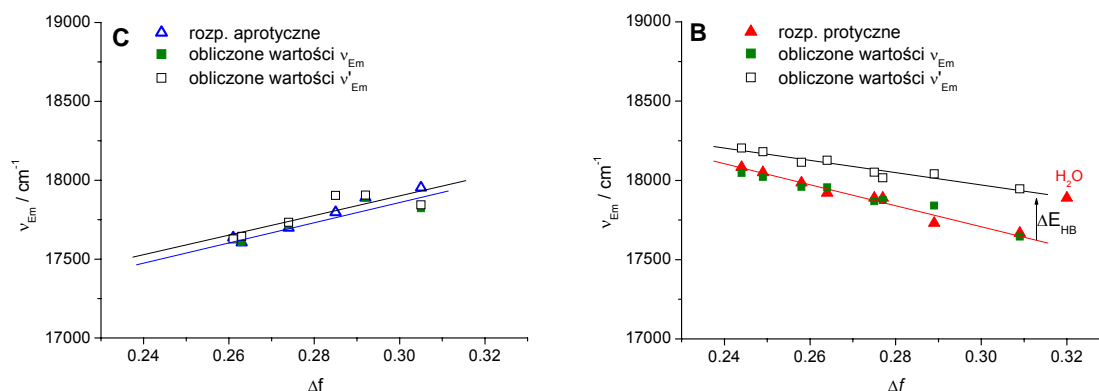
długofalowego pasma absorpcji jest niewielka. Na tej podstawie wnioskowałam, że hemicyjanina jest głównie donorem wodoru w związanym wodorowo kompleksie cząsteczka:rozpuszczalnik, a grupą bezpośrednio uwikłaną w ten kompleks jest jej grupa hydroksylowa (–OH). Podane w publikacji [H4] dane dotyczące zmian energii wiązań wodorowych odnosiły się do rozpuszczalników organicznych. Jednocześnie stwierdziłam, iż energia kompleksu cząsteczka:rozpuszczalnik wzrasta podczas wzbudzenia do stanu Francka-Condona. Natomiast na przesunięcia pasm emisji (fluorosolwatochromizm) tego związku mają wpływ parametry takie jak: polaryzowalność (SP – ang. solvent polarizability), dipolarność (SdP – ang. solvent dipolarity) rozpuszczalnika i w mniejszym stopniu parametr SA (ang. solvent acidity). Energia wiązania wodorowego, w którym związek ten jest donorem wodoru w stanie wzbudzonym zrelaksowanym nie zmienia się w stosunku do stanu Francka-Condona. Jednocześnie w rozpuszczalnikach protycznych w stanie wzbudzonym zrelaksowanym, energia wiązania wodorowego, w którym cząsteczka jest jego słabym akceptorem lekko wzrasta. Z kolei na przesunięcia pasm absorpcji merocyjaniny hydroksystilbazoliowej największy wpływ ma kwasowość rozpuszczalnika (SA), czyli zdolność rozpuszczalnika do bycia donorem wodoru w wiązaniu wodorowym. Wiązanie wodorowe pomiędzy rozpuszczalnikami protycznymi a cząsteczką merocyjaniny jest bardzo silne a jego energia maleje podczas wzbudzenia do stanu Francka-Condona. Bardzo duży wkład energii wiązania wodorowego w zmianę energii przejścia elektronowego w rozpuszczalnikach protycznych sugeruje, że cząsteczka w stanie podstawowym w tych rozpuszczalnikach ma strukturę jonu obojnego, a wiązanie wodorowe stabilizujące cząsteczkę w tym stanie tworzy się głównie między ujemnie naładowanym atomem tlenu w związku a wodorem rozpuszczalnika (–O[−]⋯H-OR). Spadek energii wiązania wodorowego w stanie wzbudzonym sugeruje, że merocyjanina przybiera strukturę chinoidową w stanie wzbudzonym, ponieważ wtedy wiązanie wodorowe typu =O⋯H-OR jest słabsze. Na podstawie wielkości parametrów SA i SB (podanych przez Catalán'a) obliczyłam zmiany energii wiązań wodorowych ΔE_{HB} , które zachodzą podczas przejścia hemicyjaniny ze stanu podstawowego do stanu Francka-Condona ($S_0 \rightarrow S_1^{FC}$) a także podczas przejścia ze stanu wzbudzonego zrelaksowanego do stanu podstawowego ($S_1^{Rel} \rightarrow S_0^{FC}$). Dla hemicyjaniny największe zmiany $\Delta E_{HB} = -2360 \pm 130 \text{ cm}^{-1}$ ($-6,7 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}$), podczas przejścia $S_0 \rightarrow S_1^{FC}$, zanotowano w 1-heksanolu. Natomiast zmiany energii wiązań wodorowych podczas przejścia $S_1^{Rel} \rightarrow S_0^{FC}$ są małe i z reguły nie przekraczają wartości 1 kcal/mol. Podobnych obliczeń dokonałam dla merocyjaniny. W tym przypadku największe



Rysunek 8. **A** - Zależność maksimów absorpcji hemicyjaniny od polarności rozpuszczalnika Δf ; **B**-Zależność maksimów absorpcji merocyjaniny od polarności rozpuszczalnika Δf .
Na skalach uwzględniono zmiany energii wiązań wodorowych.

zmiany energii wiązań wodorowych podczas przejścia $S_0 \rightarrow S_1^{FC}$ zanotowano dla metanolu ($\Delta E_{HB} = -2520 \pm 110 \text{ cm}^{-1}$ ($7,2 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}$)). Są one mniejsze podczas przejścia ze zrelaksowanego stanu wzbudzonego do stanu podstawowego i dla merocyjaniny w metanolu wynoszą ($\Delta E_{HB} = 950 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ($2,7 \pm 0,3 \text{ kcal/mol}$)). Wszystkie pozostałe dane dotyczące zmian energii wiązań wodorowych zostały przedstawione w pracy [H4]. W publikacji tej przeprowadziłam też dyskusję dotyczącą zmian momentu dipolowego oraz struktury badanych związków podczas przejścia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego Francka-Condon'a a także do stanu wzbudzonego zrelaksowanego, wynikające ze zmian gęstości elektronowej cząsteczki w tych stanach. Posłużyłam się przy tym niekonwencjonalnym podejściem do skal polarności rozpuszczalników, nanosząc zmiany energii wiązań wodorowych obliczone za pomocą parametrów rozpuszczalnikowych Catalán'a na skalę zależności maksimów absorpcji lub emisji od polaryzowalności orientacyjnej Δf (Rys. 8 i Rys. 9). Stwierdziłam, że duże zmiany w przesunięciach maksimów absorpcji obu związków, są wynikiem, przede wszystkim oddziaływań specyficznych pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika a cząsteczką badanego związku. Ponadto zmiany momentów dipolowych hemicyjaniny i merocyjaniny hydroksystilbazoliowej podczas wzbudzenia do stanu Francka-Condon'a nie są tak duże jak sugerowałoby to duże nachylenie linii regresji dla zależności maksimów absorpcji (v_{Abs}) od polaryzowalności orientacyjnej rozpuszczalników Δf (Rys. 8 i Rys. 9).

Hemicyjaniny hydroksystilbazoliowe mają ciekawe właściwości fluorosolwatochromowe. Jak już wspomniano wcześniej, hemicyjaniny te wykazują pozytywny fluorosolwatochromizm w rozpuszczalnikach protycznych. Natomiast w rozpuszczalnikach aprotycznych, w tym samym zakresie polarności rozpuszczalników (Δf), charakteryzują się negatywnym fluorosolwatochromizmem (Rys. 9).



Rysunek 9. **A** - Zależność maksimów emisji hemicyjaniny od Δf , dla rozpuszczalników aprotycznych; **B**-Zależność maksimów emisji hemicyjaniny od Δf , dla rozpuszczalników protycznych

Dodatkowo wiadomo, że bromek (*E*)-1-(4-bromobenzyl)-4-(4'-hydroksy-3'-metoksystyrylo)pirydyniowy (hemicyjanina) emituje fluorescencję z różnych stanów typu LE lub/i CT [H2]. Natomiast z powyższych badań wynika, że jego struktura w tych stanach jest różna i zależy od protyczności lub aprotyczności rozpuszczalnika. Stwierdziłam jednocześnie, że w rozpuszczalnikach protycznych moment dipolowy cząsteczki w stanie wzbudzonym zrelaksowanym nieznacznie rośnie w stosunku do momentu dipolowego w stanie Francka-Condona, a jej struktura jest zbliżona do struktury benzenoidowej. Natomiast w rozpuszczalnikach aprotycznych moment dipolowy cząsteczki zmniejsza się w stanie wzbudzonym zrelaksowanym w stosunku do stanu Francka-Condona, co wskazuje na zmianę struktury cząsteczki w kierunku struktury chinoidowej.

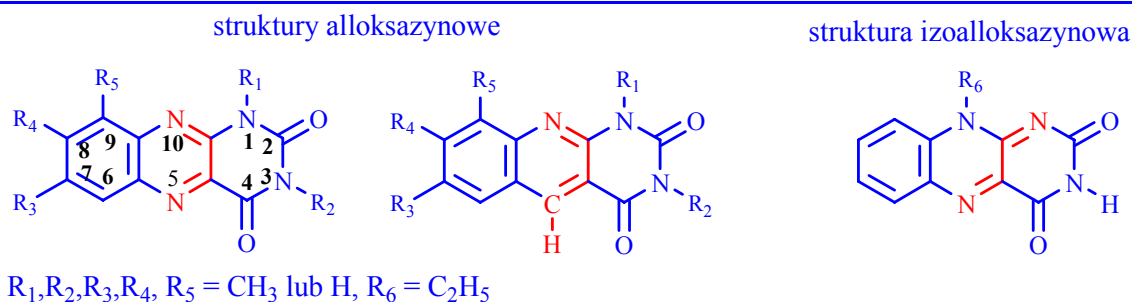
2.2.4. Równowagi kwasowo - zasadowe N-benzyl- podstawionych halogenków (*E*)-hydroksystilbazoliowych w stanie podstawowym i wzbudzonym.

Właściwości kwasowe i/lub zasadowe związków chemicznych z reguły nie są takie same w stanie wzbudzonym jak w stanie podstawowym. Miarą mocy kwasu jest wartość pK_a , czyli ujemny logarytm z jego stałej dysocjacji. Wartość ta, dla związków absorbujących światło w zakresie UV/Vis często wyznaczana jest metodami spektrofotometrycznymi, za pomocą pomiaru widm absorpcji, lub też za pomocą pomiarów widm fluorescencji mierzonych w określonym zakresie pH jeśli związki te emitują światło. Wartości te, dla chlorku (*E*)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydyniowego oraz bromku (*E*)-1-(4-bromobenzyl)-4-(4'-hydroksy-3'-metoksystyrylo)pirydyniowego wyznaczone metodą miareczkowania spektrofotometrycznego, wynosiły odpowiednio $pK_a = 8,1$ dla pierwszego związku, oraz $pK_a = 8,5$ dla drugiego ([H3], [H4]). Są to wartości bardzo podobne do wartości pK_a

merocyjaniny Brooker'a w stanie podstawowym. Wartości pK_a^* w stanach wzbudzonych singletowych można także wyznaczać kilkoma metodami. Należy do nich metoda oparta na tzw. cyklu Förster'a [51-54] oraz miareczkowanie fluorescencyjne [55]. Wartości pK_a^* można też wyznaczać dla stanów trypletowych posługując się metodą wykorzystującą widma absorpcji przejściowej triplet-triplet [56]. Wartości pK_a^* dla wyżej wymienionych związków chemicznych w stanach S_1 wyznaczone przy zastosowaniu cyklu Förster'a wynosiły odpowiednio 1,15 [H3] i 1,64 [H4]. W przeciwieństwie do tego, wartości pK_a^* uzyskane metodą miareczkowania fluorescencyjnego były niezgodne z wartościami uzyskanymi przy użyciu cyklu Förster'a i wynosiły $pK_a^* = 8,10$ [H3] dla pierwszego związku oraz $pK_a^* = 8,42$ [H4] dla drugiego. Te ostatnie pokrywały się natomiast z wartościami pK_a w stanach podstawowych. Jednocześnie, brak obecności formy deprotonowanej (merocyjaniny) obserwowanej w widmach emisji, oraz w bardziej selektywnych widmach fluorescencji synchronicznej, w kwasowym i obojętnym zakresie pH (1–7), wskazuje na to, iż wartości pK_a^* obliczone na podstawie metody miareczkowania fluorescencyjnego odzwierciedlają równowagi kwasowo-zasadowe tych związków osiągnęte w stanie podstawowym. Wyznaczone czasy życia stanów wzbudzonych formy protonowanej i deprotonowanej (rzędu od kilkudziesięciu do kilku pikosekund) są krótkie, a po wzbudzeniu formy te ulegają szybkiej dezaktywacji, z przewagą procesów nieradiacyjnych do stanu podstawowego. Ustalenia te pozwoliły wywnioskować, że równowagi dysocjacyjne w singletowych stanach wzbudzonych tych związków nie ustalają się. Dla bromku (*E*)-1-(4-bromobenzyl)-4-(4'-hydroksi-3'-metoksystyrylo)pirydynowego stałe szybkości procesów radiacyjnych form protonowanych i deprotonowanych są rzędu 10^7 s^{-1} (k_r), natomiast stałe szybkości procesów nieradiacyjnych dla obu form są rzędu 10^{10} s^{-1} (k_{nr}). Wartości te są większe dla protonowanej i deprotonowanej formy chlorku (*E*)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4'-hydroksystyrylo)pirydynowego, k_r jest rzędu 10^9 s^{-1} , a k_{nr} rzędu 10^{11} s^{-1} .

2.2.5. Alloksazyny i ich pochodne. Wprowadzenie.

Struktury związków z grupy alloksazyn (benzo[g]pterydino-2,4(1H,3H)-dionów) oraz 5-deazaalloksazyn (pirymido[4,5-b]chinolino-2,4(1H,3H)-dionów), których właściwości spektralne i fotofizyczne badałam w ramach rozprawy habilitacyjnej przedstawione są na **Rys. 10**. Lumichrom, który jest najbardziej znaną pochodną alloksazyny, pojawił się pierwotnie w literaturze chemicznej jako produkt fotorozpadu, a także biodegradacji ryboflawiny (witaminy B₂) [57-59]. Ryboflawina należy do grupy izoalloksazyn (flawin),



Rysunek 10. *Struktury badanych związków.*

których rola w organizmach żywych polega między innymi na udziale w procesach utleniania-redukcji. Reakcje te mogą przebiegać według mechanizmu jedno- lub dwuelektronowego [60]. Aktywnymi formami flawin są FMN (mononukleotyd flawinowy) i FAD (dinukleotyd flawinowo-adeninowy), które biorą udział m.in. w metabolizmie węglowodanów, białek i tłuszczów. Z kolei 5-deazaflawina jest składnikiem koenzymów F_0 i F_{420} , które po raz pierwszy odkryto w bakteriach metanogennych [61]. Koenzymy te są niezbędne w różnorodnych przemianach biochemicznych, w tym także w procesach naprawy DNA przy użyciu światła [62]. 5-Deazaflawiny są potencjalnymi antagonistami flawin i są bardziej od nich efektywnymi katalizatorami w reakcji fotoredukcji. Reakcja ta zachodzi przez transfer jednego elektronu [63]. Flawiny i 5-deazaflawiny wchodzą też w skład fotoreceptorów czułych na światło niebieskie i należących do tzw. domen LOV (light, oxygen, voltage) lub BLUF (blue-light using FAD). Biorą także udział w wielu biologicznie ważnych zjawiskach takich, jak: fototropizm, ruch chloroplastów czy regulacja cyklu dobowego organizmów [64-66]. Ponadto wykazano, iż pochodne 5-deazaflawin i 5-deazaalloksazyn mają właściwości antymalaryczne, antybakteryjne, antyrakowe i przeciwbólowe, a niektóre z nich są produkowane jako leki [67-70]. Alloksazyny i 5-deazaalloksazyny różnią się obecnością atomu azotu lub grupy metinowej w pozycji 5 cząsteczki. Ich spektralne i fotofizyczne właściwości są bardzo podobne, chociaż pasma absorpcyjne i emisyjne pochodnych 5-deazaalloksazyn są przesunięte hipsochromowo w stosunku do pasm samych alloksazyn [71,72].

Zainteresowanie lumichromem wzrosło od czasu odkrycia, iż ulega on reakcji podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ang. excited-state double proton transfer - ESDPT) w obecności katalizatorów, które są związkami mogącymi odszczepić i przyłączyć atom wodoru (np. kwas octowy) [73-79]. 5-Deazalumichrom (pochodna 5-deazaalloksazyny) ulega również tej reakcji, chociaż jest tylko jedno doniesienie literaturowe dotyczące badania tego procesu [80]. Efektem reakcji ESDPT jest zmiana emisji „alloksazynowej”

charakterystycznej dla pochodnych alloksazyn (i 5-dezaalloksazyn) na emisję „izoalloksazynową”, charakterystyczną dla izoalloksazyn. Ośmioczłonowy, związany wodorowo kompleks lumichrom-kwas octowy (lub 5-deazalumichrom-kwas octowy) angażujący atom N(10) i grupę N(1)-H tej cząsteczki, jest prekursorem indukowanego światłem podwójnego przeniesienia protonu pomiędzy tymi związkami. Siłą napędową takiego procesu jest zmiana gęstości elektronowej zachodząca podczas wzbudzenia na atomach azotu N(1) oraz N(10) cząsteczki lumichromu lub cząsteczki 5-dezaalloksazyny. Zmiany gęstości elektronowej na tych atomach można przeanalizować badając zmiany równowag kwasowo-zasadowych w stanie wzbudzonym w stosunku do równowag w stanie podstawowym.

Pochodne flawin i 5-deazaflawin budzą też zainteresowanie od lat 40-tych XX wieku jako katalizatory chemiczne lub fotokatalizatory w reakcjach utleniania-redukcji [81,82]. Tego typu katalizatory stosowano do fotooksydacji alkoholi benzytowych, amin czy benzaldehydów [83-86]. Zastosowanie pochodnych flawin (5-deazaflawin) zamiast związków metaloorganicznych, będących również katalizatorami w tego typu reakcjach, jest znacznie bardziej przyjazne dla środowiska naturalnego. Ponadto można je używać w reakcjach wymagających temperatury pokojowej. Potencjał redukcyjno-oksydacyjny pochodnych flawin, a co za tym idzie rodzaj produktów reakcjach red-oks, jest uzależniony od pH środowiska a także od właściwości użytego rozpuszczalnika. Zauważono też, że wydajność takich fotokatalizowanych reakcji wzrasta jeśli katalizator flawinowy jest całkowicie protonowany [85]. Jednakże procesy zachodzące pod wpływem światła w protonowanych cząsteczkach pochodnych flawin i 5-deazaflawin nie były dotąd dostatecznie wyjaśnione, jeśli w ogóle.

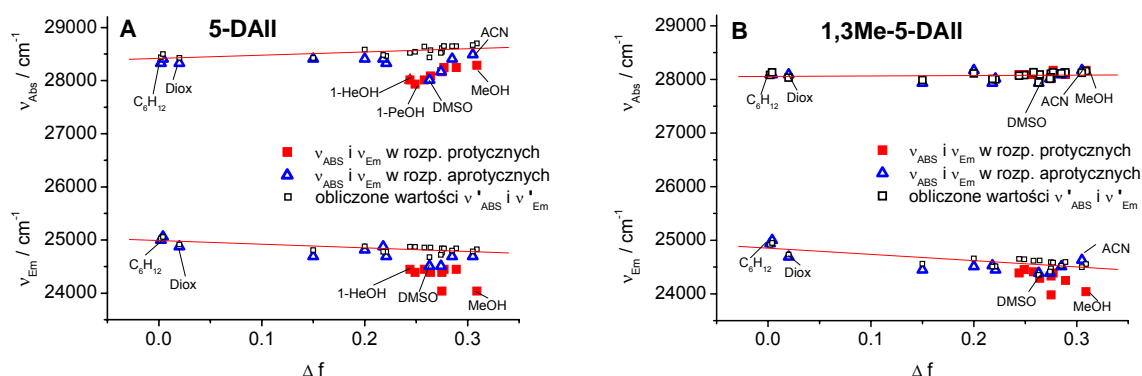
W badaniach dotyczących pochodnych 5-dezaalloksazyn interesowały mnie także możliwości tworzenia przez te cząsteczki wiązań wodorowych i zbadanie wpływu tego zjawiska na ich właściwości spektralne i fotofizyczne. Interesowały mnie szczególnie zmiany właściwości donorowo-akceptorowych tych cząsteczek zachodzące podczas wzbudzenia. Wcześniej analizy dotyczące wiązań wodorowych pomiędzy pochodnymi alloksazyn (w tym także 5-deazalumichromu) a cząsteczkami kwasu octowego i metanolu prowadzono na podstawie obliczeń teoretycznych [87,88].

Zdolność cząsteczek alloksazyn do tworzenia wiązań wodorowych w różnych rozpuszczalnikach szacowano również interpretując dane eksperymentalne przy użyciu parametrów ze skali Kamleta-Tafta [76]. Jednakże, dla pochodnych 5-dezaalloksazyn takich badań nie przeprowadzono. Nie badano również równowag kwasowo-zasadowych dla

pochodnych 5-deazaalloksazyn. Najbardziej intensywne badania nad takimi równowagami w stanie podstawowym i wzbudzonym prowadzono dla lumichromu, jednak ich wyniki podawane przez różnych autorów prowadziły do sprzecznych wniosków [89-90].

2.2.6. Wpływ rozpuszczalnika na właściwości spektralne i fotofizyczne 5-deazaalloksazyn.

W pracy [H5] przedstawiono charakterystykę właściwości spektralnych i fotofizycznych 5-deazaalloksazyny i 1,3-dimetyloalloksazyny używając szeregu rozpuszczalników zarówno protycznych, jak i aprotycznych. W badaniach stosowano techniki stacjonarne oraz czasowo-rozdzielcze metody spektroskopowe. W interpretacji właściwości solwatochromowych tych związków wykorzystano skalę Δf oraz dwie skale wieloparametrowe, a mianowicie czteroparametrową skalę Catalán'a [1] i trójparametrową skalę Kamleta-Tafta [4] stwierdziłam jednakże, że efekty solwatochromowe 5-deazaalloksazyny i 1,3-dimetylo-5-deazaalloksazyny obserwowane dla długofalowych pasm absorpcji w stanie podstawowym są niewielkie (Rys. 11). Momenty dipolowe tych związków w obu stanach elektronowych są prawie takie same. Natomiast szczegółowa analiza regresji wielorakiej opartej na parametrach rozpuszczalnikowych Catalán'a pozwoliła stwierdzić, że na położenia maksimum najbardziej długofalowych pasm absorpcji tych związków wpływają przede wszystkim niespecyficzne oddziaływania rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona, natomiast na położenia maksimum ich pasm emisji wpływają zarówno niespecyficzne, jak i specyficzne oddziaływania rozpuszczalnik-substancja rozpuszczona. Wartości maksimum najbardziej długofalowego pasma absorpcji obu związków zależą głównie od polaryzowalności rozpuszczalników (SP). Dla 5-deazaalloksazyny położenia pasm absorpcji zależą także od zasadowości



Rysunek 11. A - Zależność maksimum absorpcji i emisji 5-deazaalloksazyny od polaryzowalności rozpuszczalnika Δf ; B - Zależność maksimum absorpcji i emisji 1,3-dimetylo-5-deazaalloksazyny od polaryzowalności rozpuszczalnika Δf .

rozpuszczalników (SB), natomiast w małym stopniu zależą od kwasowości rozpuszczalników (SA).

Maksyma emisji tych związków zależą w dużej mierze od oddziaływań specyficznych. Wskazuje na to względnie duża wartość parametru c_{SA} (SA) w równaniu regresji wielorakiej dotyczącej maksimum emisji [H5]. W stanie wzbudzonym zrelaksowanym następuje wzrost energii wiązań wodorowych, w których 5-deazaalloksazyna jest akceptorem wodoru w wiązaniu wodorowym, przy czym uważam, że jest to wynikiem wzrostu gęstości elektronowej głównie na atomie N(10) cząsteczki. Analiza regresji Kamleta-Tafta również potwierdza powyższe wnioski, o czym świadczy duża wartość cząstkowego współczynnika regresji dla parametru α [H5]. Na podstawie badań solwatochromowych zaproponowano struktury kompleksów w stanie podstawowym i wzbudzonym w których zaangażowane są ugrupowania N(1)-H, N(3)-H oraz N(10) 5-deazaalloksazyny. Badania oddziaływań specyficznych pozwoliły też na obliczenie zmian energii wiązań wodorowych pomiędzy zrelaksowanym stanem podstawowym a wzbudzonym stanem singletowych typu Francka-Condon (przejście $S_0 \rightarrow S_1^{FC}$), oraz zrelaksowanym singletowym stanem wzbudzonym a niezrelaksowanym stanem podstawowym (przejście $S_1^{Rel} \rightarrow S_0^{FC}$). Dane eksperymentalne dotyczące energii wiązań wodorowych w stanie podstawowym i wzbudzonym porównałam z wynikami otrzymanymi z obliczeń teoretycznych. Obliczenia te prowadzono używając metody TD-DFT (czasowo-zależnej teorii funkcjonału gęstości) opartej na funkcjonale B3LYP w funkcji bazowej 6-31+G(d).

Wydajności kwantowe fluorescencji 5-deazaalloksazyny i 1,3-dimetylo-5-deazaalloksazyny są relatywnie duże i mieszczą się w przedziale od 0,03 do 0,24. Dla 5-deazaalloksazyny zależą one od polaryzowalności i kwasowości rozpuszczalników. Czasy życia fluorescencji obu związków są dość długie (1,9 ns – 4,8 ns) i są dłuższe w rozpuszczalnikach protycznych niż w rozpuszczalnikach aprotycznych. Obliczono też stałe radiacyjne (k_r) i nieradiacyjne (k_{nr}) procesów dezaktywacji singletowych stanów wzbudzonych badanych związków. Dla alkoholowych roztworów badanych związków stała (k_{nr}) zależy liniowo od kwasowości rozpuszczalnika (SA).

Dane eksperymentalne dotyczące właściwości spektralnych badanych związków porównałam z obliczeniami teoretycznymi wykonanymi metodą TD-DFT, przy zastosowaniu funkcjonałów: B3LYP (w funkcji bazowej 6-31+G(d), oraz aug-cc-pVDZ), CAM-B3LYP (w funkcji bazowej 6-31+G(d), oraz aug-cc-pVDZ) oraz PBE0 (w funkcji bazowej aug-cc-pVDZ). Używaliliśmy również obliczeń *ab initio*: metodą perturbacyjną MP2 (Møller-Plesset

second-order perturbation), metodą CIS(D) (w funkcji bazowej aug-cc-pVDZ oraz aug-cc-pVTZ), oraz a także metodą EOM-CCSD w tych samych funkcjach bazowych.

Na podstawie tych obliczeń stwierdzono, że wertykalne przejścia do najniższych wzbudzonych stanów singletowych $S_0 \rightarrow S_1$ mają charakter czystych przejść typu π, π^* dla obu związków (co jest charakterystyczne dla wszystkich pochodnych 5-deazaalloksazyn, które badałam). Odróżnia to 5-deazaalloksazyny od alloksazyn dla których najniżej energetyczne pasma absorpcji powstają dzięki blisko energetycznie położonym przejściom typu n, π^* i π, π^* ($S_0 \rightarrow S_1$ i $S_0 \rightarrow S_2$). Jednocześnie, obliczone przeze mnie na podstawie regresji Catalán'a wartości maksimum najbardziej długofalowych pasm absorpcji 5-deazaalloksazyny i 1,3-dimetylo-5-deazaalloksazyny dla fazy gazowej (parametr $A_0 = \nu_{\text{ABS}} [\text{cm}^{-1}]$) dosyć dobrze zgadzają się z obliczonymi metodą TD-DFT energiami przejść $S_0 \rightarrow S_1$ dla pojedynczej molekuly. Rezultaty tych obliczeń są szczególnie zbieżne gdy do obliczeń teoretycznych używano prostego funkcjonału B3LYP.

W pracy [H5] opisano też proces podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym zarejestrowany dla 5-deazaalloksazyny w chlorku metylenu w obecności kwasu octowego. Analizę tego procesu przeprowadzono na podstawie pomiarów stacjonarnych, jak i czasowo-rozdzielczych. Ustalono, że w stanie podstawowym stechiometria kompleksu 5-deazaalloksazyna:kwas octowy wynosi 1:1, podobnie jak w stanie wzbudzonym.

Obliczono też stałe równowagi tworzenia tych kompleksów w stanie podstawowym i wzbudzonym stanie singletowym, które wynoszą odpowiednio $K = 32.7 \pm 2.7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $K^* = 39.7 \pm 1.9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Właściwości spektralne i fotofizyczne 8-metylo-5-dezaalloksazyny, 9-metyloalloksazyny i 10-etylo-5-dezaalloksazyny mierzone w 15 rozpuszczalnikach omówiłam w pracy [H6]. W pracy tej przedstawiłam też metodę syntezy oraz dane z analizy ^1H NMR tych związków. Praca obejmuje również obliczenia teoretyczne wykonane metodą TD-DFT, dotyczące energii oraz siły oscylatora przejść typu singlet-singlet, singlet-tryplet i tryplet-tryplet ($S_0 \rightarrow S_i$, $S_0 \rightarrow T_i$, $T_1 \rightarrow T_i$). Za pomocą obliczeń teoretycznych określono kształt orbitali molekularnych oraz rozkładu gęstości elektronowej w tych cząsteczkach w stanie podstawowym i wzbudzonym.

Wydajności kwantowe fluorescencji oraz czasy życia stanów wzbudzonych tych związków są dłuższe niż dla analogicznych strukturalnie alloksazyn. Dane otrzymane z widm absorpcji, emisji oraz z pomiarów czasowo-rozdzielczych posłużyły mi do analizy wpływu parametrów użytych rozpuszczalników na właściwości spektralne i fotofizyczne tych związków; przy

czym posługiwano się głównie czteroparametrową skalą Catalán'a. Wnioski wyciągnięte z tych analiz były podobne do tych dotyczących 5-deazaalloksazyny.

Położenia pasm absorpcji, a w przypadku 8-metylo-5-dezaalloksazyny także pasm emisji, zależą głównie od polaryzowalności rozpuszczalnika (SP). Niemniej jednak, dla obu pochodnych 5-dezaalloksazyn można zauważyć zależność położenia maksimów pasm absorpcji od zasadowości rozpuszczalnika (SB), oraz maksimów emisji od kwasowości rozpuszczalnika (SA). Zależność położenia pasm absorpcji i emisji dla 10-etylo-5-dezaizoalloksazyny od parametrów rozpuszczalnikowych przedstawia trochę inny obraz. Parametrem najbardziej wpływającym na przesunięcia pasm absorpcji tego związku jest kwasowość rozpuszczalników (SA). Można było stąd wywnioskować, że w wiązaniu wodorowym w stanie podstawowym uczestniczy atom N(1) cząsteczki 10-etylo-5-dezaizoalloksazyny, natomiast w stanie wzbudzonym wiązanie to słabnie. Energie maksimów najbardziej długofalowych pasm absorpcji dla 8-metylo-5-dezaalloksazyny i 9-metylo-5-dezaalloksazyny obliczone na podstawie regresji wielorakiej (skala Catalán'a) w fazie gazowej ($A_0 = \nu_{\text{ABS}} [\text{cm}^{-1}]$) są porównywalne z tymi obliczonymi metodą TD-DFT dla izolowanych cząsteczek. Wyniki tego porównania wykazują mniejszą zgodność dla 10-etylo-5-dezaizoalloksazyny.

W pracy tej przeanalizowano także stany trypletowe badanych 5-dezaalloksazyn posługując się danymi z obliczeń teoretycznych i porównując je z widmami absorpcji przejściowej tryplet-tryplet.

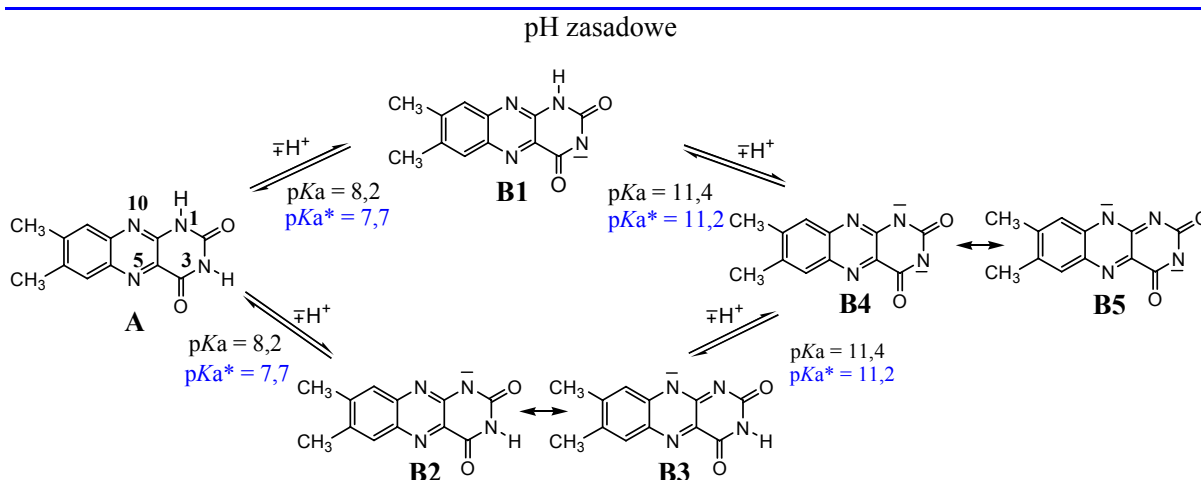
Praca [H7] dotyczyła syntezy, analizy właściwości fizykochemicznych (wraz z opisem struktury krystalograficznej) oraz analizy właściwości spektralnych i fotofizycznych 1,3,8-trimetylo-5-dezaalloksazyny i 1,3,9-trimetylo-5-dezaalloksazyny.

Analizę właściwości spektralnych (w zakresie UV/Vis) tych związków przeprowadziłam także porównując dane eksperymentalne z pomiarów w rozpuszczalnikach protycznych i aprotycznych z obliczeniami teoretycznymi metodą TD-DFT. Stwierdziłam, że efekty rozpuszczalnikowe mają mały wpływ na przesunięcia maksimów pasm absorpcji i emisji tych związków. Efekty rozpuszczalnikowe mają jednak wpływ na wydajności kwantowe i czasy życia fluorescencji tych związków. Natomiast, podobnie jak dla pozostałych 5-dezaalloksazyn, przejścia do najniższych energetycznie wzbudzonych stanów singletowych ($S_0 \rightarrow S_1$) mają charakter czystych przejść typu π, π^* . Także przejścia do najniżej leżących stanów trypletowych tych związków mają charakter przejść typu π, π^* .

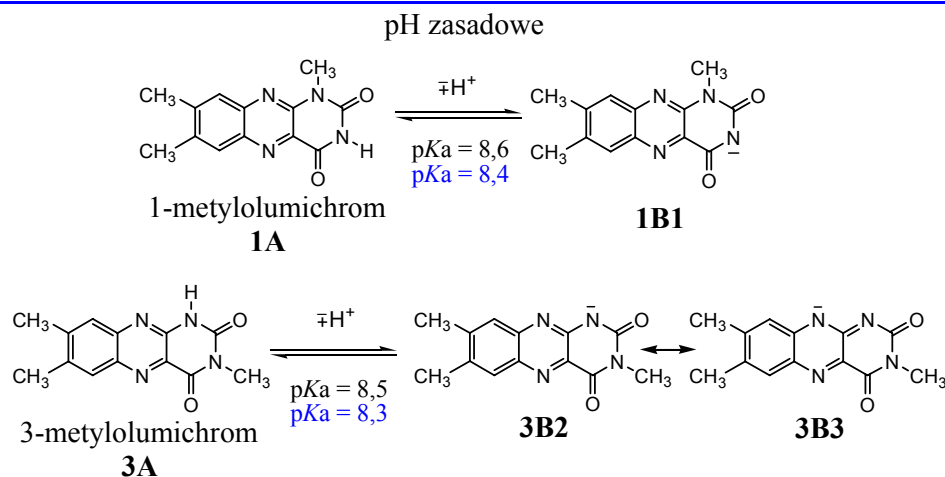
2.2.7. Wpływ pH na właściwości spektralne i fotofizyczne pochodnych alloksazyn (lumichromów).

Właściwości kwasowo-zasadowe lumichromu (7,8-dimetyloalloksazyny), jak już wspomniano wcześniej, były badane przez kilku autorów [76,89,90]. Jednakże w pracach tych podawano różne wartości pK_a i pK_a^* poszczególnych etapów protonacji/deprotonacji, a co za tym idzie różnie interpretowano etapy powstawania poszczególnych jonów w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym. We wcześniejszych pracach wartości pK_a^* w singletowym stanie wzbudzonym alloksazyn obliczano na podstawie danych z miareczkowania fluorescencyjnego [89], a także przy użyciu cyklu Förstera [76]. W jednej z prac dotyczących równowag kwasowo-zasadowych lumichromu sugerowano, iż jego neutralne cząsteczki ulegają w wodzie reakcji częściowej tautomeryzacji do formy izoalloksazynowej przy wartościach pH powyżej 7 [90]. Stwierdzenie to budzi jednak kontrowersje, zważywszy, iż izoalloksazyna (z atomem wodoru usytuowanym w ugrupowaniu N(10)-H) nie była nigdy obserwowana ani w roztworach rozpuszczalników organicznych, ani w wodzie. Taką strukturę uważa się za strukturę niestabilną energetycznie, co potwierdzają obliczenia teoretyczne.

Kontrowersje dotyczyły nie tylko struktury, ale także istnienia poszczególnych jonów lumichromu w szerokim zakresie pH, zarówno w stanie podstawowym jak i w singletowym stanie wzbudzonym. Szczególnie dotyczyło to alloksazynowego monoanionu lumichromu, którego istnienie w stanie podstawowym kwestionowano [90]. Rzeczywiście nie jest to łatwy problem do rozwiązania, zważywszy, że neutralna forma lumichromu i jego monoanion o strukturze alloksazynowej różnią się tylko jednym atomem wodoru a ich pasma absorpcji w dużym stopniu się nakładają. Te same problemy dotyczyły rozróżnienia monoanionu



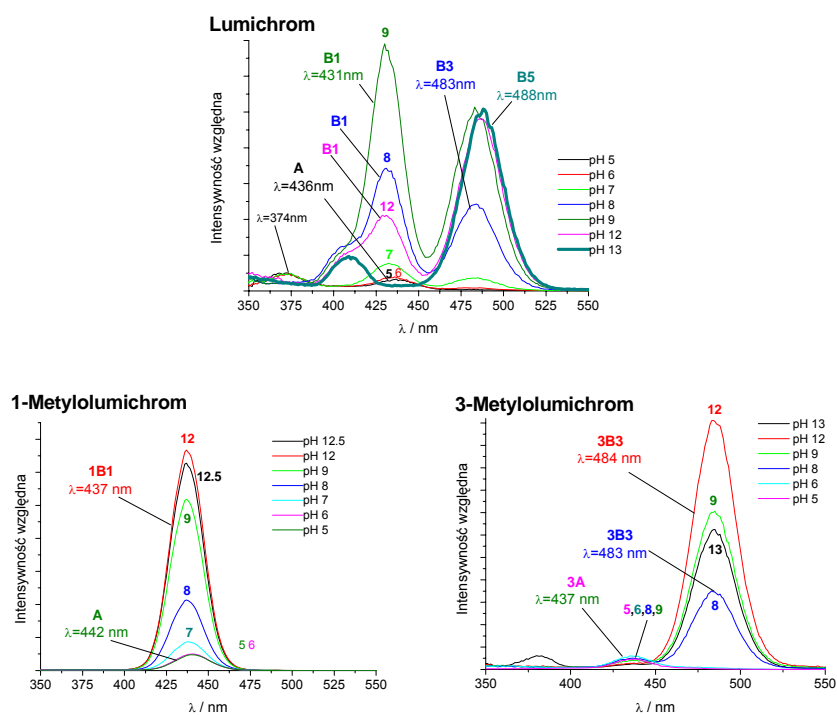
Rysunek 12. Reakcje deprotonacji lumichromu w środowisku zasadowym, wraz z wartościami pK_a podanymi dla stanów podstawowych i wzbudzonych.



Rysunek 13. Reakcje deprotonacji 1-metylolumichromu i 3-metylolumichromu w środowisku zasadowym, wraz z wartościami pK_a podanymi dla stanów podstawowego i wzbudzonego.

izoalloksazynowego i izoalloksazynowego dianionu. Praca [H8] jest ponowną, wzbogaconą o analizy oparte na dodatkowych metodach spektralnych, próbą dyskusji nad interpretacją równowag kwasowo-zasadowych lumichromu i jego pochodnych. Równowagi te w stanie podstawowym i wzbudzonym przebadano dla lumichromu, 1-metylolumichromu, 3-metylolumichromu i 1,3-dimetylolumichromu w zakresie pH 1-14 (Rys. 12 i Rys. 13). Na wszystkich kolejnych rysunkach symbole poszczególnych form i jonów pozostały takie same jak w publikacjach. Wartości pK_a w stanach podstawowych wyznaczano metodą spektrofotometryczną, a wartości pK_a^* w singletowych stanach wzbudzonych za pomocą miareczkowania spektrofluorometrycznego wykorzystując do obliczeń pakiet oprogramowania DATAN. Ustaliłam, iż neutralne formy lumichromu (A), 1-metylolumichromu (1A) i 3-metylolumichromu (3A) istnieją w szerokim zakresie pH, od pH = 1 do pH ~ 8 i mają strukturę alloksazynową [H8]. Na podstawie analizy widm absorpcji, emisji, widm wzbudzenia fluorescencji i widm synchronicznych, stwierdziłam, że w roztworach zasadowych następuje jednoczesne oderwanie protonów z pozycji N(1) i N(3) cząsteczki lumichromu i powstają dwa monoaniony - jeden o strukturze alloksazynowej, a drugi izoalloksazynowej. W pracy udowodniono, iż powstające powyżej pH 8 izoalloksazynowe pasma absorpcji i emisji należą do izoalloksazynowego monoanionu o strukturze B3, a nie do izoalloksazynowej formy neutralnej lumichromu [H8]. W miarę wzrostu wartości pH z dwóch monoanionów powstaje jednocześnie izoalloksazynowy dianion B5 (Rys. 12). Choć struktury jonów B2 i B3 (podobnie jak B4 i B5) są strukturami rezonansowymi jednakże nie są one równoważne. Uważam, iż w hybrydach rezonansowych tych jonów zaznacza się przeważający udział struktury izoalloksazynowej B3 i B5 z ładunkiem ujemnym usytuowanym na azocie N(10). Dotyczy to zarówno stanu

podstawowego jak i wzbudzonego. Stwierdzono, że wartości pK_a i pK_a^* obliczone dla stanu podstawowego i singletowego stanu wzbudzonego poszczególnych etapów protonacji/deprotonacji są bardzo podobne. Jednocześnie, analiza równowag kwasowo-zasadowych 1-metylolumichromu, i 3-metylolumichromu pozwoliła potwierdzić, że oderwanie protonu z pozycji N(3) prowadzi do utworzenia monoanion o strukturze alloksazynowej (**1B1**, **Rys. 13**), a oderwanie protonu z pozycji N(1) powoduje powstawanie monoanionu izoalloksazynowego (**3B3**, **Rys. 13**). Wzrost i zmniejszenie stężenia poszczególnych form związków (neutralnej i jonowych) w całym zakresie pH można było śledzić bardziej selektywnie niż w standardowych widmach absorpcji i emisji rejestrując widma fluorescencji synchronicznej. **Rys. 14** przedstawia widma synchroniczne zarejestrowane dla roztworów lumichromu, 1-metylolumichromu i 3-metylolumichromu o różnych wartościach pH, gdzie wzrost lub spadek intensywności danego pasma (lub brak danego pasma) informował o zmianach stężenia (lub zaniku) danej formy związku. Posługując się analizą danych z pomiarów czasowo-rozdzielczych przypisano formie neutralnej lumichromu czas życia fluorescencji równy 2,5 ns. Czas życia fluorescencji alloksazynowej formy monoanionu lumichromu (**B1**) wynosił 820 ps, a formy izoalloksazynowej monoanionu (**B3**) 4,37 ns. Czas życia fluorescencji formy **B1** jest podobny do czasu życia fluorescencji alloksazynowego monoanionu 1-metylolumichromu (**1B1**). Czas

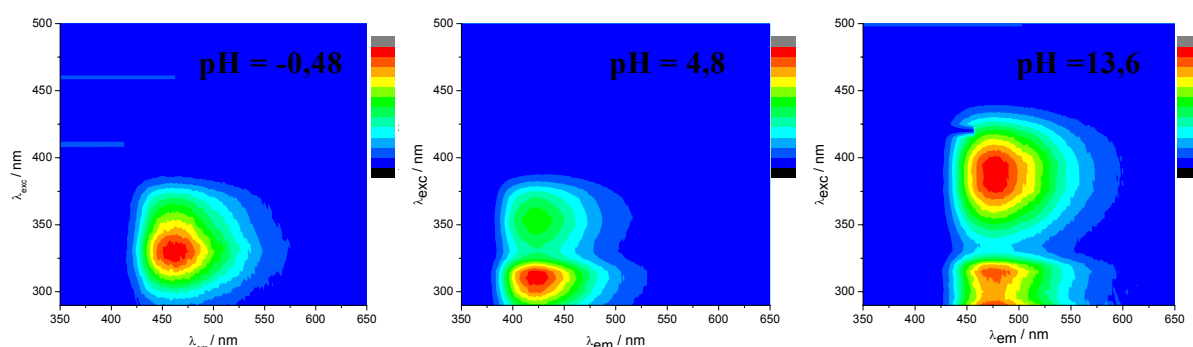


Rysunek 14. Widma synchroniczne lumichromu, 1-metylolumichromu i 3-metylolumichromu rejestrowane dla wybranych wartości pH.

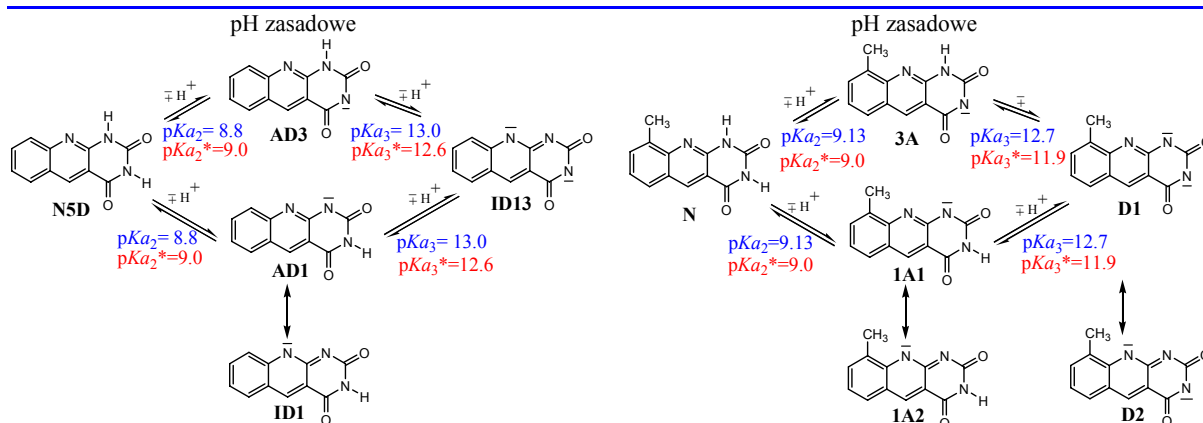
ten dla formy **1B1** wynosi 1,1 ns. Natomiast wartość czasu życia fluorescencji formy **B3** jest zbliżona do czasu życia fluorescencji izoalloksazynowego monoanionu 3-metylolumichromu **3B3**, który wynosi 4,9 ns. Czas życia fluorescencji izoalloksazynowego dianionu **B5** wynosi 1,8 ns. Struktury alloksazynowe i izoalloksazynowe monoanionów i dianionu lumichromu wraz z umiejscowieniem ładunków na poszczególnych atomach zostały potwierdzone za pomocą obliczeń teoretycznych metodą DFT (PBE0/6-31G*).

2.2.8. Wpływ pH na właściwości spektralne i fotofizyczne pochodnych 5-deazaalloksazyn.

Prace [H9] i [H10] dotyczą analizy równowag kwasowo-zasadowych pochodnych 5-deazaalloksazyn. Również i te badania przeprowadzono rejestrując widma absorpcji, emisji, widma wzbudzenia emisji, oraz widma emisji synchronicznej dla roztworów tych związków w szerokim zakresie pH. W przypadku 5-deazaalloksazyny rejestrowano też widma fluorescencji całkowitej (widma 3D). Widma 3D rejestrowane dla roztworów 5-deazaalloksazyny o wybranych wartościach pH przedstawiono w postaci map konturowych na **Rys. 15**. Analizę równowag kwasowo-zasadowych przeprowadzono również dla 1,3-dimetylo-5-dezaalloksazyny [H9] oraz 9-metylo-5-deazaalloksazyny i 10-etylo-5-deazaalloksazyny [H10]. Obliczone wartości pK_a i pK_a^* reakcji deprotonacji w stanie podstawowym i wzbudzonym stanie singletowym dla wyżej wymienionych związków są większe niż dla analogicznych równowag dotyczących pochodnych lumichromu. To oznacza, iż pochodne 5-deazaalloksazyny są słabszymi kwasami niż lumichrom i jego pochodne. Można jednak znaleźć liczne analogie pomiędzy zachowaniem się pochodnych alloksazyn i 5-deazaalloksazyn w całym zakresie pH. Podobnie jak dla lumichromu, w roztworach zasadowych 5-deazaalloksazyny oddysocjują jednocześnie protony z obu grup N-H, co skutkuje powstaniem dwóch jonów, z których jeden ma strukturę izoalloksazynową a drugi

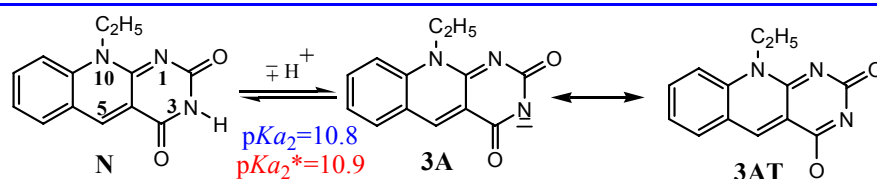


Rysunek 15. Mapy konturowe widm totalnej fluorescencji 5-deazaalloksazyny w wybranych punktach pH.

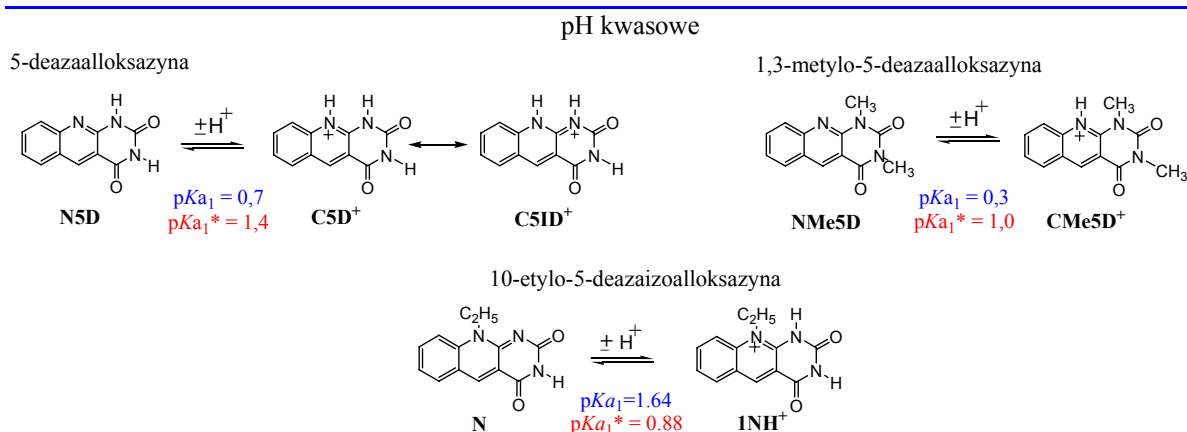


Rysunek 16. Reakcje deprotonacji 5-deazaalloksazyny oraz 9-metylo-5-deazaalloksazyny w środowisku zasadowym, wraz z wartościami pKa podanymi dla stanów podstawowych i wzbudzonych.

alloksazynową (Rys. 16). Dianiony 5-deazaalloksazyny i 9-metylo-5-deazaalloksazyny posiadają strukturę izoalloksazynową, podobnie jak dianion lumichromu (Rys. 16). Dodatkowym podobieństwem jest fakt, iż wartości pKa w stanie podstawowym i pKa* w stanie wzbudzonym dla poszczególnych stopni deprotonacji grup N(1)-H i N(3)-H są prawie takie same (Rys. 16). Rys. 17 przedstawia reakcję deprotonacji cząsteczki 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny. Również w tym wypadku wartości pKa i pKa* są podobne. Jednocześnie anion 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny (3A) ulega w stanie wzbudzonym tautomeryzacji prawdopodobnie do anionu o strukturze 3AT. Równowagi kwasowo-zasadowe w niskich pH dla 5-deazaalloksazyny, 1,3-dimetylo-5-deazaalloksazyny oraz 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny przedstawione są na Rys. 18. Formy kationowe 5-dezaalloksazyny (C5D⁺) i 1,3-dimetylo-5-dezaalloksazyny (CMe5D⁺) z protonem usytuowanym na atomie N(10) cząsteczki mają w stanie podstawowym strukturę alloksazynową. Co ciekawe, forma kationowa z wodorem usytuowanym na atomie N(1) cząsteczki 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny (1NH⁺, Rys. 18) ma również formę alloksazynową w stanie podstawowym. Tak więc, forma kationowa tego związku ulega reakcji tautomeryzacji w stanie podstawowym. Kationy 1,3-dimetylo-5-dezaalloksazyny, oraz 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny nie fluoryzują, natomiast forma kationowa 5-dezaalloksazyny wykazuje fluorescencję o „charakterze izoalloksazynowym”. Tak więc,



Rysunek 17. Reakcje deprotonacji 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny w środowisku zasadowym, wraz z wartościami pKa podanymi dla stanów podstawowych i wzbudzonych.



Rysunek 18. Reakcje protonacji pochodnych 5-deazaalloksazyny w środowisku kwaśnym, wraz z wartościami pK_a podanymi dla stanów podstawowych i wzbudzonych.

kationowi 5-deazaalloksazyny w stanie wzbudzonym przypisano strukturę izoalloksazynową (**C5ID⁺**). Większa wartość pK_{a1}^* w stanie wzbudzonym niż pK_{a1} w stanie podstawowym dla reakcji deprotonacji kationów 5-deazaalloksazyny i 9-metylo-5-deazaalloksazyny (**Rys. 18**) wskazuje, iż gęstość elektronowa na atomach azotu N(10) cząsteczek tych związków zwiększa się w stanie wzbudzonym.

Tabela 1. Czasy życia fluorescencji wyznaczone dla form neutralnych oraz jonów 5-deazaalloksazyny i jej pochodnych.

Forma	Czas życia fluorescencji
5-deazaalloksazyna	
Kation C5ID ⁺	4,7 ns (wygaszanie)
Kation C5D ⁺	~16 ps
Forma neutralna N5D	9,0 ns (wygaszanie)
Anion alloksazynowy AD1	3,2 ns
Anion izoalloksazynowy ID1	11,7 ns
Izoalloksazynowy dianion ID13	6,4
1,3-dimetylo-5 deazaalloksazyna	
Kation CMe5D ⁺	Nie fluoryzuje
Forma neutralna NMe5D	5,2 ns (wygaszanie)
9-metylo-5-deazaalloksazyna	
Forma neutralna N	30,8 ns
Anion alloksazynowy 3A	16 ns
Anion izoalloksazynowy 1A2	7,8
Izoalloksazynowy dianion D2	9,2 ns
10-etylo-5-deazaizoalloksazyna	
Kation 1NH ⁺	Nie fluoryzuje
Forma neutralna N	3,6 ns
Anion 3A	10,8 ns
Anion 3AT	1,1 ns

Odwrotną sytuację widzimy dla 10-etylo-5-deazaizoalloksazyny dla której wartość pK_{a1}^* jest niższa niż wartość pK_{a1} . Wskazuje to na zmniejszenie gęstości elektronowej na atomie N(1) wzbudzonej cząsteczki tego związku w stosunku do gęstości elektronowej na tym atomie w

stanie podstawowym. W publikacjach [H9] i [H10] podano też czasy życia fluorescencji dla poszczególnych form neutralnych i jonowych pochodnych 5-deazaalloksazyn. Zostały one zabrane w **Tabeli 1**. Wykazano, że forma kationowa 5-deazaalloksazyny oraz formy neutralne 5-deazaalloksazyny i 1,3-dimetyloalloksazyny są wygaszane przez protony H^+ . Dla tych procesów obliczono stałą Sterna-Volmera i stałą wygaszania.

Zaznaczyć też trzeba, że dla formy kationowej ($C5ID^+$) wygaszanie to jest wygaszaniem dynamicznym i jest kontrolowane dyfuzją. Natomiast dla form neutralnych obu związków wygaszanie ma jednocześnie dynamiczny i statyczny charakter. Czasy życia fluorescencji poszczególnych form pochodnych 5-deazaalloksazyn mieszczą się w zakresie od 1 ns do ponad 30 ns. Najdłuższym czasem życia charakteryzuje się neutralna forma 9-metylo-5-deazaalloksazyn. Czas życia fluorescencji monoanionu izoalloksazynowego 5-deazaalloksazyny jest krótszy niż monoanionu alloksazynowego. Natomiast dla 9-metylo-5-deazaalloksazyny sytuacja jest odwrotna.

2.3. Podsumowanie i elementy nowości naukowej

Za najważniejsze osiągnięcia i wnioski wynikające z prac przedstawionych do habilitacji uznaję:

1. Charakterystyka właściwości spektralnych (UV/Vis) i fotofizycznych szeregu soli hydroksystilbazoliowych w rozpuszczalnikach organicznych, w roztworach wodno-alkoholowych, oraz wodnych o różnych wartościach pH, wraz z zaproponowaniem struktur badanych związków (chinoidowa lub benzenoidowa) w stanie podstawowym i singletowym stanie wzbudzonym. [H1]-[H4]

- Analiza zjawiska podwójnej fluorescencji ze stanów typu „charge transfer” (CT) lub/i lokalnie wzbudzonego (LE), charakterystycznego dla badanych soli hydroksystilbazoliowych (hemicyjanin). [H2]

- Określenie typu wiązań wodorowych oraz obliczenie wkładu zmian energii tych wiązań, w energii przejść typu $S_0^{Rel} \rightarrow S_1^{FC}$ i $S_1^{Rel} \rightarrow S_0^{FC}$ dla hemicyjanin hydroksystilbazoliowych i ich dehydrohalogenowanych pochodnych na podstawie badań solwatochromowych (skala Catalán'a). [H4]

- Wyjaśnienie zjawiska zmiany kolorów roztworów hemicyjanin w polarnych rozpuszczalnikach organicznych zawierających śladowe ilości wody, związanego z hydrolizą wyjściowych związków do merocyjanin, charakteryzujących się znacznymi efektami solwatochromowymi. [H1], [H2], [H4]

- Przeprowadzenie badań i dyskusji nad metodyką obliczania wartości pK_a^* równowag protonacji/deprotonacji hemicyjanin hydroksystilbazoliowych w singletowym stanie wzbudzonym, w kontekście bardzo krótkich czasów życia singletowych stanów wzbudzonych ich protonowanych i deprotonowanych cząsteczek. [H3], [H4]

2. Zastosowanie (po raz pierwszy) korelacji pomiędzy wieloparametrową skalą Catalán'a a skalą polarności rozpuszczalników w funkcji Δf , pozwalające na prawidłowe oszacowanie zmian momentów dipolowych cząsteczek w singletowym stanie wzbudzonym, w rozpuszczalnikach oddziałujących zarówno niespecyficjnie, jak i specyficjnie. [H4], [H5]

3. Synteza wybranych pochodnych 5-deazaalloksazyny (w tym nieliteraturowych) oraz charakterystyka ich właściwości spektralnych i fotofizycznych w zależności od właściwości zastosowanych rozpuszczalników. H5]-[H7], [H9], [H10]

- Przeprowadzenie korelacji wyników obliczeń teoretycznych, wykonanych metodami TD-DFT a także *ab initio*, dotyczących energii przejść elektronowych typu $S_0 \rightarrow S_i$, oraz $T_1 \rightarrow T_i$ dla 5-deazaalloksazyny i jej pochodnych z danymi eksperymentalnymi, oraz obliczonymi na podstawie skali Catalán'a. [H5]-[H7]

- Obliczenie zmian energii wiązań wodorowych 5-deazaalloksazyna : rozpuszczalnik podczas wzbudzenia, na podstawie danych eksperymentalnych, przy wykorzystywaniu skali Catalán'a. [H5]

4. Zbadanie reakcji protonacji/deprotonacji lumichromu (7,8-dimetyloalloksazyny) oraz jego wybranych pochodnych w stanie podstawowym i w singletowym stanie wzbudzonym przy użyciu technik stacjonarnych, a także pomiarów czasowo-rozdzielczych. [H8]

- Określenie struktur powstałych jonów wraz z weryfikacją wcześniej przedstawionych w literaturze danych. [H8].

5. Zbadanie (po raz pierwszy) reakcji protonacji/deprotonacji 5-deazaalloksazyny, jej metylowych pochodnych i 5-deazaizoalloksayny. [H9], [H10]

- Wyznaczenie równowag protonacji/deprotonacji dla tych związków w stanie podstawowym i w singletowym stanie wzbudzonym. [H9], [H10]

- Określenie właściwości spektralnych i fotofizycznych powstałych jonów wraz z przedstawieniem ich struktur. [H9], [H10]

6. Opisanie procesu podwójnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym, zarejestrowanego po raz pierwszy dla cząsteczki 5-deazaalloksazyny w obecności kwasu octowego. [H5]

2.4. Perspektywy rozwoju

Zdobyte doświadczenie i umiejętności pozwolą mi na dalszych badań dotyczących właściwości solwatochromowych hemicyjanin, oraz ich analogów tzw. merocyjanin, oraz innych biologicznie czynnych związków chemicznych zawierających w swej strukturze sprzężony układ wiązań podwójnych.

W moich badaniach zamierzam wykorzystywać zarówno techniki stacjonarne, jak i czasowo-rozdzielcze stosowane w zakresie UV/Vis.

Dalszych badań wymaga również problematyka możliwości zastosowania hemicyjanin stilbazoliowych jako indykatorów polarności i kwasowości środowiska, oraz zawartości śladowych ilości wody w rozpuszczalnikach organicznych.

Natomiast badania nad właściwościami spektralnymi, fotofizycznymi i fotochemicznymi alloksozyny i 5-deazaalloksozyny są ważne ze względu na biologiczne znaczenie tych cząsteczek, których pochodne biorą udział w wielu procesach indukowanych absorpcją promieniowania UV/Vis. Ważnym elementem moich badań w przyszłości będzie również analiza, katalizowanej przez kwasy karboksylowe, reakcji podwójnego przeniesienia protonu w pochodnych 5-deazaalloksozyny, w stanie wzbudzonym. Interesującym aspektem mojej pracy mogą stać się badania nad generowaniem tlenu singletowego przez 5-deazaalloksozynę i jej pochodne.

2.5. Literatura cytowana.

- [1] J. Catalán, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 5951-5960.
- [2] Lakowicz J. R. (2006), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (3th Edition), Springer Science+Business Media, New York.
- [3] a) E. Lippert, *Z. Elektrochem.*, **1957**, 61, 962-975.
b) N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1956**, 29, 465-470.
- [4] a) R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2886-2894.
b) L. Reynolds, J. A. Gardecki, S. J. V. Frankland, M. L. Horng, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 10337-10354.
c) Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 409-416.
- [5] V. Papper, D. Pines, G. Likhtenshtein, E. Pines, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 111, 87-96.
- [6] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1973-2011.
- [7] H. Görner, H. J. Kuhn, (1994) Cis-Trans Photoisomerization of Stilbenes and Stilbene-Like Molecules, in *Advances in Photochemistry*, Vol. 19 (Eds D. C. Neckers, D. H. Volman, G. von Büнау), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [8] C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2319-58.
- [9] a) J. Bereiter-Hahn, *Biochim. Biophys. Acta*, **1976**, 423, 1-14.
b) J. Eng, R.M. Lynch, R. S. Balaban, *Biophys. J.*, **1989**, 55, 621-630.
c) G. Irion, L. Ochsenfeld, A. Naujok, H. Zimmermann, *Histochem.*, **1993**, 99, 75-83.

- d) S. McCormick, *Cell Tissue Res.*, **1990**, 260, 529–533.
- [10] H. Hachisako, N. Ryu, R. Murakami, *Org. Biomol. Chem.*, **2009**, 7, 2327-2337.
- [11] H. Hachisako, R. Murakami, *Chem. Commun.*, **2006**, 1073-1075.
- [12] J. N. Wilson, A. S. Brown, W. M. Babinchak, C. D. Ridge, J. D. Walls, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 8710-8719.
- [13] H. S. Mader, O. S. Wolfbeis, *Microchim. Acta*, **2008**, 162, 1-34; i literatura tam zawarta.
- [14] B. Garcia-Acosta, R. Martinez-Manez, J. V. Ros-Lis, F. Sancenon, J. Soto, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1997-2001.
- [15] Y. Shiraishi, R. Miyamoto, T. Hirai, *Langmuir*, **2008**, 24, 4273-4279.
- [16] Y. Y. Huang, T. R. Cheng, F. Y. Li, C. P. Luo, C. H. Huang, Z. G. Cai, X. R. Zeng, J. Y. Zhou, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 10031-10040.
- [17] J. Kabatc, J. Pączkowski, *Polymer*, **2006**, 47, 2699-2705.
- [18] J. Kabatc, B. Ośmiałowski, J. Pączkowski, *Spectrochim. Acta*, **2006**, 63, 524-31.
- [19] X. M. Duan, H. Konami, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17780-17785.
- [20] S. Chatterjee, P. Gottschalk, P. D. Davis, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2326-2328.
- [21] B. Jędrzejewska, A. Marciniak, J. Pączkowski, *Mat. Chem. Phys.*, **2008**, 111, 400-408.
- [22] H. J. Lin, H. Szmackinski, J. R. Lakowicz, *Anal. Biochem.*, **1999**, 269, 162-167.
- [23] W. F. Jager, D. Kudasheva, D. C. Neckers, *Macromol.*, **1996**, 29, 7351-7355.
- [24] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3899-4031.
- [25] M. Matsui, S. Kawamura, K. Shibata, H. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 71-74.
- [26] A. L. Lusk, P. W. Bohn, *Langmuir*, **2000**, 16, 9131-9136.
- [27] Q. Song, C. E. Evens, P. W. Bohn, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13736-13741.
- [28] C. E. Evans, P. W. Bohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3306-3311.
- [29] Z. Y. Tian, Y. Chen, W. S. Yang, J. N. Yao, L. Y. Zhu, Z. G. Shuai, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, **2004**, 43, 4060-4063.
- [30] Q. Song, P. W. Bohn and G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8865–8873.
- [31] S. Zeena, K. G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7859–7865.
- [32] M. Kasha, *Rad. Res.*, **1963**, 20, 55-70.
- [33] E.G. McRae, M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 721-722.
- [34] A. Botrel, A. LeBeuze, P. Jacques, H. Strub, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **1984**, 80, 1235-1252.
- [35] H. G. Benson, J. N. Murrell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1972**, 68, 137-143.
- [36] P. Jacques, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 5535-5539.
- [37] L. Da Silva, C. Machado, M. C. Rezande, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 483-488.
- [38] J. Catalán, E. Mena, W. Meutermans, J. Elguero, *J. Phys., Chem.*, **1992**, 96, 3615-3621.
- [39] M. Niedbalska, I. Gruda, *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 691-695.
- [40] B. K. Mishra, M. Kuanar, A. Mishra, G. B. Behera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 2581-2584.
- [41] C. T. Martins, M. S. Lima, E. L. Bastos, O. A. El Seoud, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 7, 1165-1180.
- [42] J. Catalán, *Dyes and Pigments*, **2012**, 95, 180-187.
- [43] N. A. Murugan, J. Kongsted, Z. Rinkevicius, H. Ågren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 1290-1292, i literatura tam cytowana.
- [44] M. C. Rezende, A. Aracena, *Chem. Phys. Lett.*, **2012**, 542, 147–152.
- [45] I. Baraldi, G. Brancolini, F. Momicchioli, G. Ponterini, D. Vanossi, *Chem. Phys.*, **2003**, 288, 309-325.
- [46] J. E. Kuder, D. Wychick, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 24, 69-72.

- [47] U. Steiner, M. H. Abdelkader, P. Fischer, H. E. A. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3190-3197.
- [48] M. R. Mahmoud, R. Abdelhamide, K. A. Idriss, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1979**, 52, 574-578.
- [49] I. Gruda, F. Bolduc, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3300-3305
- [50] S. T. Abdel-Halim, M. K. Awad, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 3160-3165.
- [51] T. Förster, *Zeit. Elektrochem.*, **1950**, 54, 42-46.
- [52] T. Förster, *Zeit. Elektrochem.*, **1950**, 54, 531-535.
- [53] B. Marciniak, H. Kozubek, S. Paszyc, *J. Chem. Edu.*, **1992**, 69, 247-249.
- [54] A. Weller, Fast Reactions of excited molecules, in *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. (Ed G. Porter). New York, Oxford, London, Paris: Pergamon Press; **1961**, p. 187-214.
- [55] Z. Grabowski, W. Rubaszewska, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1977**, 73, 11-28.
- [56] G. Jackson, G. Porte, *Proc. R. Soc. London A*, **1961**, 260, 13-30.
- [57] W. Holzer, J. Shirdel, P. Zirak, A. Penzkofer, P. Hegemann, R. Deutzmann, E. Hochmuth, *Chem. Phys.*, **2005**, 308, 69-78.
- [58] I. Ahmad, Q. Fasihullah, F. H. M. Vaid, *J. Photochem. Photobiol. B*, **2005**, 78, 229-234.
- [59] I. Ahmad, Q. Fasihullah, F. H. M. Vaid, *J. Photochem. Photobiol. B*, **2004**, 75, 13-20.
- [60] R. B. Silverman, M. W. Holladay (**2014**), *The Organic Chemistry of Drug Design and Drug Action*, (3rd Edition), Elsevier
- [61] L. D. Eirich, G. D. Vogels, R. S. Wolfe, *Biochem.*, **1978**, 17, 4583-4593.
- [62] A. F. Glas, M. J. Maul, M. Cryle, T. R. M. Barends, S. Schneider, E. Kaya, I. Schlichting, T. Carell, *PNAS*, **2009**, 106, 11540-11545.
- [63] P. Hemmerich, V. Massey, H. Fenner, *Febs. Lett.*, **1977**, 84 5-21.
- [64] L.V. Bystrykh, N. I. Govorukhina, L. Dijkhuizen, J. A. Duine, *Eur. J. Biochem.*, **1997**, 247, 280-287.
- [65] G. Schafer, M. Engelhard, V. Muller, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **1999**, 63, 570-620.
- [66] P. Cheeseman, A. Tomswood, R. S. Wolfe, *J. Bacteriol.*, **1972**, 112, 527-531.
- [67] T. Kawamoto, Y. Ikeuchi, J. Hiraki, Y. Eikyu, K. Shimizu, M. Tomishima, K. Bessho, F. Yoneda, Y. Mikata, M. Nishida, K. Ikehara, T. Sasaki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1995**, 5, 2109-2114.
- [68] J. H. Burckhalter, F. H. Tendick, E. M. Jones, P. A. Jones, W. F. Holcomb, A. L. Rawlins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1363-1373.
- [69] K. Nahm, W. S. Kim, K. Y. Moon, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1993**, 3, 2631-2634.
- [70] J. Joule, G. Smith, *Heterocyclic Chemistry*, ELBS Low Price Edition, London, 1979. p. 126.
- [71] E. Sikorska, I. V. Khmelinskii, J. L. Bourdelande, A. Bednarek, S. L. Williams, M. Patel, D. R. Worrall, J. Koput, M. Sikorski, *Chem. Phys.*, **2004**, 301, 95-103.
- [72] M. Bruszyńska, E. Sikorska, A. Komasa, I. Khmelinskii, L. F. V. Ferreira, J. Hernando, J. Karolczak, M. Kubicki, J. L. Bourdelande, M. Sikorski, *Chem. Phys.*, **2009**, 361, 83-93.
- [73] E. Sikorska, A. Koziółowa, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, 95, 215-221.
- [74] E. Sikorska, I. V. Khmelinskii, W. Prukała, S. L. Williams, M. Patel, D. R. Worrall, J. L. Bourdelande, J. Koput, M. Sikorski, *J. Phys. Chem.*, **2004**, 108, 1501-1508.
- [75] P. S. Song, M. Sun, A. Koziółowa, J. Koziół, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4319-4323.
- [76] A. Koziółowa, *Photochem. Photobiol.*, **1979**, 29, 459-471.
- [77] E. Sikorska, I. Khmelinskii, M. Kubicki, W. Prukała, M. Hoffmann, I. F. Machado, L. F. V. Ferreira, J. Karolczak, D. R. Worrall, A. Krawczyk, M. Insińska-Rak, M. Sikorski, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 4638-4648.

- [78] E. Sikorska, I. Khmelinskii, M. Hoffmann, I. F. Machado, L. F. V. Ferreira, K. Dobek, J. Karolczak, A. Krawczyk, M. Insińska-Rak, M. Sikorski, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 11707-11714.
- [79] Koziół, J. *Photochem. Photobiol.*, **1969**, 9, 45-53.
- [80] A. Koziółowa, N. V. Visser, J. Koziół, M. M. Szafran, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1996**, 93, 157-163.
- [81] M. Julliard, M. Chanon, *Chem. Rev.*, **1983**, 83, 425-506.
- [82] A. W. Galston, *PNAS*, **1949**, 35, 10-17.
- [83] F. Yoneda, K. Mori, M. Ono, Y. Kadokawa, E. Nagao, H. Yamaguchi, *Chem. Pharm. Bull.*, **1980**, 28, 3514-3520.
- [84] T. Nagamatsu, E. Matsumoto, F. Yoneda, *Chem. Lett.*, **1982**, 1127-1130.
- [85] R. Cibulka, *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 915-932; i literatura tam cytowana.
- [86] J. Dadova, S. Kummel, Ch. Feldmeier, J. Cibulkova, R. Pazout, J. Maixner, R. M. Gschwind, B. Kępnig, R. Cibulka, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 1066 - 1075.
- [87] E. Sikorska, H. Szymusiak, I. V. Khmelinskii, A. Koziółowa, J. Spanget-Larsen, M. Sikorski, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2003**, 158, 45-53.
- [88] E. Sikorska, I. V. Khmelinskii, M. Kubicki, W. Prukała, G. Nowacka, A. Siemiarczuk, J. Koput, L. F. V. Ferreira, M. Sikorski, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 1785-1794.
- [89] N. Lasser, J. Feitelson, *Photochem. Photobiol.*, **1977**, 25, 451-456.
- [90] A. Tyagi, A. Penzkofer, *Photochem. Photobiol.*, **2011**, 87, 524-533

3. Podsumowanie osiągnięć naukowych.

Jestem autorem lub współautorem **66** publikacji naukowych, przy czym 3 z nich były opublikowane przed doktoratem. Jestem też autorem lub współautorem **50** komunikatów zjazdowych (w tym przed doktoratem zgłoszono 12 komunikatów zjazdowych). Spośród tych publikacji **44** prace zostały opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* (JCR). Jestem jedynym autorem 6 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, oraz **5** publikacji spoza listy JCR, i jednocześnie jestem autorem do korespondencji lub głównym autorem **26** prac (19 z bazy JCR i 7 spoza tej bazy).

Sumaryczny *Impact Factor* (IF) publikacji z bazy JCR wynosi **83,645**. Średni IF na pracę to **1,90**.

Całkowita liczba cytowań według Web of Science na marzec 2016: 158 (bez autocytowań: 114)

Indeks Hirscha według Web of Science $h = 6$.

Sumaryczna punktacja tych czasopism wg listy MNiSW według roku publikacji prac to 928.

3.1. Osiągnięcia naukowe dotyczące poszczególnych stopni naukowych oraz pozostałych prac habilitantki.

Pracę magisterską pt. „Badanie właściwości elektrostatycznych wybranych IV-rzędowych soli amoniowych” wykonywałam na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Natomiast część badań eksperymentalnych, a mianowicie: pomiary oporu powierzchniowego,

czasu półzaniku ładunku elektrycznego oraz napięcia indukowanego prowadziłam na aparaturze dostępnej w Instytucie Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej. Wyniki tej pracy zostały opublikowane w czasopiśmie z listy JCR (P2).

W Zakładzie Spektrometrii Masowej Związków Organicznych, na Wydziale Chemii UAM zatrudniona zostałam w 1989 roku. Należałam wówczas do Zespołu Dydaktycznego Chemii Organicznej i Bioorganicznej. Przedmiotem mojej pracy badawczej była synteza, oczyszczanie (również przy użyciu chromatografii kolumnowej) oraz określanie właściwości fizykochemicznych i spektralnych potencjalnie przeciwdrobnoustrojowych pochodnych aminokwasów podstawionych grupą N-(*E*)-stilbenyloksyalkilokarbonylową. W pracy doktorskiej przedstawiłam wyniki moich badań dotyczące 90 związków powstałych w wieloetapowych syntezach. Analiza właściwości fizykochemicznych badanych związków obejmowała interpretację widm UV/Vis, IR, ^1H i ^{13}C NMR oraz widm spektrometrii masowej. Nisko- i wysokorozdzielcze widma uzyskane przy zastosowaniu techniki EI-MS (ang. electron ionisation mass spectrometry) oraz pomiary przejść metastabilnych pozwoliły na opracowanie dróg fragmentacji masowej uzyskanych związków chemicznych. Na podstawie otrzymanych wyników opracowano metodę rozróżniania metamerów i izomerów położeniowych badanych pochodnych aminokwasów. Ustalenia te mają znaczenie praktyczne i mogą być wykorzystywane w monitorowaniu pestycydów i związków farmakologicznych będących pochodnymi aminokwasów. Analiza widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pochodnych hydrazonów aminokwasów wykazała, iż związki te istnieją w roztworach, jako mieszaniny konformerów *cis-E* i *trans-Z*, powstające w wyniku zahamowanej rotacji wokół wiązania amidowego ugrupowania hydrazonowego cząsteczki. Dane z tych widm pozwoliły mi na oszacowanie populacji tych konformerów w roztworach. Natomiast dane z widm ^1H NMR wykonanych w różnych temperaturach pozwoliły na obliczenie bariery energetycznej swobodnej rotacji wokół wiązania -CO-N. Wymiernym efektem tej pracy stały się publikacje w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (publikacje P1, P3-P7, P10) oraz komunikaty zjazdowe przedstawione na konferencjach naukowych (K3-K14).

Na etacie adiunkta w Zakładzie Spektrometrii Masowej Związków Organicznych na Wydziale Chemii UAM zostałam zatrudniona pod koniec 1997 roku. Od końca roku 1997 do 2003 przebywałam na 2 urloпах macierzyńskich i wychowawczych. Od marca 2003 roku zajęłam się syntezą i analizą właściwości fizykochemicznych pochodnych cytozyny.

Opracowałam metodę otrzymywania pochodnych 5-metylenoalkiloaminocytozyny, która wskazuje drogę do otrzymywania podobnych pochodnych zasad pirymidynowych. Otrzymane przeze mnie związki poddałam dalszym modyfikacjom, polegającym na alkilowaniu azotu pierścienia pirymidynowego. Analiza widm spektrometrii masowej, otrzymanych przy użyciu technik EI-MS oraz ESI-MS (ang. electrospray mass spectrometry) pozwoliła na opracowanie dróg fragmentacji masowej pochodnych cytozyny. Wyniki moich badań przedstawiłam w 5 samodzielnych publikacjach o zasięgu międzynarodowym (P8, P9, P11-P13) oraz w 5 komunikatach zjazdowych (K15-K19).

W 2006 roku, w związku z przejściem na emeryturę kierownika Zakładu Spektrometrii Masowej Związków Organicznych prof. dr hab. E. Wyrzykiewicz i likwidacją tego Zakładu, zostałam zatrudniona w charakterze adiunkta w Pracowni Fotochemii Stosowanej na Wydziale Chemii UAM. W związku z tym od 2007 roku moją pracę dydaktyczną odbywam w ramach Zespołu Dydaktycznego Chemii Fizycznej i Teoretycznej.

W początkowym okresie zatrudnienia w Pracowni Fotochemii Stosowanej wykorzystywałam doświadczenie zdobyte w poprzednim zakładzie, związane z umiejętnością planowania i prowadzenia syntez organicznych, oraz z umiejętnością interpretacji widm spektroskopowych ze szczególnym uwzględnieniem widm rozpadów masowych. Zająłam się syntezą oraz analizą właściwości fizykochemicznych, ale także fotofizycznych pochodnych alloksazyn, w tym N-tlenków alloksazyn a także 5-deazaalloksazyn. Wyniki tych badań przedstawione zostały w publikacjach (P14, P18-P20). Przeprowadziłam analizę dróg fragmentacji masowej serii izomerycznych pochodnych metylo-, dimetylo- oraz trimetyloalloksazyn, przy użyciu metod EI-MS oraz ESI-MS. Na podstawie analizy widm ESI-MS tych związków przedstawiłam rozpad jonów $[M+H]^+$ (w trybie jonów dodatnich) oraz $[M-H]^-$ (w trybie jonów ujemnych) w zależności od wzrostu zadawanego napięcia jonizacji (ang. con voltage) (P14). Podobną analizę dróg fragmentacji masowej opracowano na podstawie widm wykonanych techniką EI-MS dla 3-etylolumiflawiny (pochodna izoalloksazyny) (P18). W publikacji P20 przedstawiono drogi fragmentacji masowej uzyskanej dzięki stosowaniu technik EI-MS dla nowo zsyntezowanych N-tlenków alloksazyn oraz N-tlenku izoalloksazyny. Fragmentacja masowa tych związków jest bardzo bogata i różni się od fragmentacji masowej pozostałych pochodnych alloksazyn tym, iż w pierwszych jej krokach następuje eliminacja atomowego tlenu oraz rodnika OH^\cdot z jonów macierzystych związków. W publikacji tej zaproponowano też mechanizm eliminacji rodnika OH^\cdot . W publikacji P23 przedstawiono analizę dróg fragmentacji masowej uzyskanej metodami EI-MS i ESI-MS dla

wybranych halogenków hydroksystilbazoliowych, którymi później interesowałam się za względu na ich ciekawe właściwości fotofizyczne. Mój dorobek naukowy obejmuje też publikacje powstałe dzięki współpracy z innymi ośrodkami badawczymi (punkt 5.4.). Mój udział w tych pracach polegał na syntezie lub/i oczyszczaniu badanych związków, hodowli kryształów do analiz rentgenograficznych lub wykonywaniu pomiarów widm absorpcyjnych, emisyjnych oraz widm całkowitej fluorescencji (3D) (prace P15-P17, P21, P22, P24, P25, P28, P31, P32, P38-P42).

W okresie mojego zatrudnienia w Pracowni Fotochemii Stosowanej, oprócz wykorzystywania nabytych wcześniej umiejętności, pogłębiałam wiedzę dotyczącą dziedzin chemii fizycznej, właściwości spektralnych oraz fotofizyki związków organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska solwatochromizmu.

Oprócz planowania badań z zakresu spektroskopii i fotofizyki, interpretacji ich wyników oraz syntezy wybranych związków, wykonywałam pomiary na wysokiej klasy spektrofluorymetrze Jobin Yvon-Spex Fluorolog 3-22 wykorzystując techniki stacjonarne w zakresie UV/Vis i NIR i techniki czasowo-rozdzielcze, polegające na pomiarach czasów życia z zakresu fluorescencji (ns) i fosforescencji (μ s).

Pogłębiona wiedza pozwoliła mi nie tylko na prowadzenie zajęć ze studentami z zakresu chemii fizycznej, fotofizyki, i spektroskopii, ale także na opiekowanie się magistrantami oraz doktorantem, jako jego promotor pomocniczy.

3.1.1. Publikacje w czasopismach naukowych (wykaz A Ministra NiSW i/lub lista ERIH / JCR, cytowania wg Web of Science).

Przed uzyskaniem stopnia doktora.

P1. E. Wyrzykiewicz, **D. Prukala**, B. Kędzia, New N-(E)-stilbenyloxycarbonyl substituted derivatives of amino acids, their methyl esters and hydrazides. *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 763-771.

Mój udział w pracy polegał na syntezie i oczyszczaniu badanych związków oraz analizie ich właściwości fizykochemicznych. Mój udział szacuję na 80%.

(IF z 1995: 0,422, punkty MNiSW 7p, pub. nie jest wymieniona w bazie Web of Science)

P2. J. Pernak, B. Mrówczyński, A. Pasternak, **D. Prukala**, Antistatische Eigenschaften von Pyrrolidinium-, Morpholinium- und Pyridinium-Chloriden mit Alkoxyethyl- und Alkylthiomethyl rest. Antistatic properties of pyrrolidinium-, morpholinium and pyridinium

chlorides with alkoxy methyl and alkyl thiomethyl radicals; *Tens. Surf. Det.* **1993**, 30, 328-330.

Mój udział w pracy polegał na badaniu antystatycznych właściwościach wybranych soli oraz wstępnej analizie wyników. Mój udział szacuję na 20%. (publikacja z pracy magisterskiej)

(IF z 1993 0, 5-years IF 0.77, punkty MNiSW 8p, pub. nie jest wymieniona w bazie Web of Science)

P3. E. Wyrzykiewicz, **D. Prukała**, Mass Spectrometry of N-substituted amino acids and their derivatives – correlation of the abundances of the M^{+} and selected fragment ions of metamers. *Org. Mass Spectrom.* **1994**, 29, 347-353.

Mój udział w pracy polegał na wstępnej analizie widm masowych EI-MS zsyntezowanych przeze mnie związków oraz edycja manuskryptu. Mój udział szacuję na 80%.

(IF z 1994: 1,63, punkty MNiSW 10p, cyt. 10)

Po uzyskaniu stopnia doktora.

P4. E. Wyrzykiewicz, **D. Prukała**, New isomeric N-substituted hydrazones of 2-, 3- and 4-pyridinecarboxaldehydes. *J. Het. Chem.* **1998**, 35, 381-387.

Mój udział w pracy polegał na syntezie i oczyszczaniu badanych związków oraz analizie ich właściwości fizykochemicznych. Mój udział szacuję na 80%.

(IF z 1998: 0,696, punkty MNiSW 8p, cyt. 41)

P5. E. Wyrzykiewicz, **D. Prukała**, New isomeric N-substituted hydrazones of ortho-, meta- and para- hydroxybenzaldehydes. *Pol. J. Chem.* **1998**, 72, 694-702.

Mój udział w pracy polegał na syntezie i oczyszczaniu badanych związków oraz analizie ich właściwości fizykochemicznych. Mój udział w szacuję na 80%.

(IF z 1998: 0,508, punkty MNiSW 8p, cyt. 5)

P6. E. Wyrzykiewicz, **D. Prukała**, EIMS study of new isomeric N-substituted hydrazones of 2-(3- and 4-)-pyridinecarboxaldehydes. *J. Het. Chem.* **1999**, 36, 739-745.

Mój udział w pracy polegał na wstępnej analizie widm masowych EI-MS zsyntezowanych przeze mnie związków oraz udział w pisaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 70%.

(IF z 1999: 0,774, punkty MNiSW 8p, cyt. 5)

P7. E. Wyrzykiewicz, **D. Prukała**, Electron impact-induced mass spectral study of new isomeric N-substituted hydrazones of ortho-, meta- and para-hydroxybenzaldehydes. *Eur. Mass Spectrom.* **1999**, 5, 183-190.

Mój udział w pracy polegał na wstępnej analizie widm masowych EI-MS zsyntezowanych przeze mnie związków oraz udział w pisaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 75%.

(IF z 1999: 1,091, punkty MNiSW 9p, cyt. 12)

P8. **D. Prukała**, Synthesis and physicochemical properties of new fluorescent derivatives of cytosine. *J. Het. Chem.* **2006**, 43, 337-344.

Mój udział w pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, syntezie i oczyszczeniu badanych związków i analizie ich właściwości fizykochemicznych, napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział - 100%.

(IF z 2006: 0,776, punkty MNiSW z 2005, 2006 – 15p, cyt. 0)

P9. D. Pukała, New compounds via Mannich reaction of cytosine, paraformaldehyde and cyclic secondary amines.”, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 9045-9047.

Mój udział w pracy polegał na koncepcji badań, syntezie badanych związków i analizie ich właściwości fizykochemicznych, napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział - 100%.

(IF z 2006: 2,509, punkty MNiSW z 2005, 2006 – 20p, cyt. 13)

P10. D. Pukała, Electron ionization mass spectrometric study of N-substituted hydrazones of isomeric hydroxybenzaldehydes and isomeric pyridinecarboxaldehydes bearing an N-(E)-stilbenyloxyalkylcarbonyltryptophyl substituent. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20, 1965-1968.

Mój udział w pracy polegał na koncepcji badań, interpretacji widm masowych EI-MS zsyntezowanych prze mnie związków oraz napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział - 100%.

(IF z 2006: 2,68, punkty MNiSW z 2005, 2006 – 24p, cyt. 1)

P11. D. Pukała, Electron ionization mass spectrometry in the analysis of metameric derivatives of cytosine. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20, 517-520.

Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu badań, interpretacji widm masowych EI-MS dla zsyntezowanych prze mnie związków oraz napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział - 100%.

(IF z 2006: 2,68, punkty MNiSW z 2005, 2006 – 24p, cyt. 0)

P12. D. Pukała, Synthesis and physicochemical properties of new 1N o-(m- and p-) bromobenzyl substituted derivatives of 5-(aminodialkyl)methylcytosine. *J. Het. Chem.* **2007**, 44, 1207-1211.

Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu i syntezie badanych związków i analizie ich właściwości fizykochemicznych, napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział - 100%.

(IF z 2007: 0,813, punkty MNiSW z 2007 – 15p, cyt. 2)

P13. D. Pukała, Electron impact mass spectrometry study of a series of substituted 5-aminoalkylmethyl-cytosines and their 1-N-(o-, m- and p-)bromobenzyl-substituted derivatives. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2007**, 13, 427-432.

Mój udział w pracy polegał na zaplanowaniu badań, interpretacji widm masowych EI-MS zsyntezowanych prze mnie związków oraz napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział - 100%.

(IF z 2007: 1,198, punkty MNiSW z 2007 – 15p, cyt. 0)

P14. D. Pukała, W. Pukała, R. Kaczorowski, I. V. Khmelinskii, E. Sikorska, M. Sikorski, Electron ionisation and electrospray ionisation mass spectrometric study of a series of

isomeric methyl-, dimethyl- and trimethylalloxazines. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2008**, 22, 409-416.

Mój udział w pracy (autor do korespondencji) polegał na zaplanowaniu badań, interpretacji widm masowych ESI-MS oraz EI-MS badanych związków oraz napisaniu manuskryptu i dyskusji z recenzentami. Mój udział szacuję na 75%.

(IF z 2008: 2,772, punkty MNiSW z 2008 – 24p, cyt. 2)

P15. W. Pukała, **D. Pukała**, M. Kubicki, Isomorphism in 1-(2-halidobenzyl)-4-[(*E*)-2-(3-hydroxyphenyl)ethenyl]pyridinium halide hemihydrates (halide = Cl, Br). *Acta Cryst., C*, **2008**, 64, O269-O271.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i krystalizacji próbek do pomiarów krystalograficznych.

Mój udział szacuję na 20%.

(IF z 2008: 0,561, punkty MNiSW z 2008 – 15p, cyt. 4)

P16. W. Pukała, **D. Pukała**, K. Pypowski, I. Chrzęścik, M. Kluska, Chromatography of biologically active chlorides of (*E*)-*N*-*o*-(*m*- or *p*-)chlorobenzyl- γ -azastilbenols-2'(3' or 4'). *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2008**, 31, 2612-2620.

Mój udział w pracy polegał na syntezie wybranych związków i ich oczyszczeniu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2008: 1,026, punkty MNiSW z 2008 – 15p, cyt. 5)

P17. W. Pukała, **D. Pukała**, K. Pypowski, I. Chrzęścik, M. Kluska, Separation of biologically active isomers of nitroazastilbenes by the HPLC technique, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2008**, 31, 2784-2793.

Mój udział w pracy polegał na syntezie wybranych związków i ich oczyszczeniu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2008: 1,026, punkty MNiSW z 2008 – 15p, cyt. 2)

P18. E. Sikorska, J. Hernando, J. L. Bourdelande, **D. Pukała**, I. Khmelinskii, M. Kubicki, A. Komasa, M. Sikorski, Flavin-related compounds: 3-Ethyl-lumiflavin. Combined DFT, NMR, X-ray and EI mass spectral study. *Pol. J. Chem.* **2008**, 82, 2141-2152.

Mój udział w pracy polegał na interpretacji rozpadów masowych badanych związków wykonywanych techniką EI-MS oraz opisaniu wyników analiz w manuskrypcie. Mój udział szacuję na 15%.

(IF z 2008: 0,518, punkty MNiSW z 2008 – 15p, cyt. 1)

P19. M. Sikorski, **D. Pukała**, M. Insińska-Rak, I. Khmelinskii, D. R. Worrall, S. L. Williams, J. Hernando, J. L. Bourdelande, Spectroscopy and photophysics of dimethyl-substituted alloxazines. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, 200, 148-160.

Mój udział w pracy polegał na wykonaniu i interpretacji widm w zakresie UV/Vis dla części badanych związków. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2008: 2,362, punkty MNiSW z 2008 – 20p, cyt. 10)

P20. D. Prukała, M. Sikorski, Electron ionization mass spectrometric study of substituted alloxazine-5-oxides and iso-alloxazine-5-oxide. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2009**, *23*, 619-628.

Mój udział w pracy (autor do korespondencji) polegał na zaplanowaniu badań i interpretacji widm masowych wykonywanych techniką EI-MS dla zsyntezowanych przeze mnie związków oraz napisanie manuskryptu i dyskusja z recenzentami. Mój udział szacuję na 90%.

(IF z 2009: 2,695, punkty MNiSW z 2009 – 24p, cyt. 1)

P21. D. Prukała, I. Chrzęścik, W. Prukała, K. Pypowski, M. Szymalska, M. Kluska, Isotachopheresis of chosen biologically active (*E*)-azastilbenes. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2009**, *32*, 2193-2202.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i krystalizacji związków użytych do badań, oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2009: 0,998, punkty MNiSW z 2009 – 15p, cyt. 4)

P22. D. Prukała, W. Prukała, M. Szymalska, E. Witkowska-Krajewska, M. Kluska, Optimization of separation and determination of hydroxystilbazol benzyl derivatives by ITP technique. *J. Liquid Chromatogr. Rel. Technol.* **2010**, *33*, 250-258.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i krystalizacji związków użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2009: 0,998, punkty MNiSW z 2010 – 15p, pub. nie jest wymieniona w bazie Web of Science)

P23. D. Prukała, W. Prukała, M. Sikorski, Electron ionization and electrospray ionization mass spectrometric study of a series of isomeric N-chloro(or bromo)benzyl-substituted (*E*)-2'-(3'- or 4'-)hydroxy-4-stilbazole halides. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2010**, *24*, 1059-1065.

Mój udział w pracy (autor do korespondencji) polegał na zaplanowaniu badań i interpretacji widm masowych wykonywanych techniką EI-MS soli hydroksystilbazoliowych oraz napisanie manuskryptu i dyskusja z recenzentami. Mój udział szacuję na 80%.

(IF z 2010: 2,846, punkty MNiSW z 2010 – 24p, cyt. 1)

P24. D. Prukała, W. Prukała, K. Makiewicz, M. Szymalska, E. Witkowska-Krajewska, M. Kluska, New methodology of separation and determination of biologically active isomers of nitrobenzyl azastilbene derivatives. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2010**, *33*, 761-769.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i krystalizacji nitrobenzylo- podstawionych pochodnych azastilbenu użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2010: 0,953, punkty MNiSW z 2010 – 15p, cyt. 1)

P25. T. Manszewski, D. Prukała, W. Prukała, M. Kubicki, Two isomorphous azastilbene derivatives: 1-(2-chlorobenzyl)-4-[(*E*)-2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl]pyridinium chloride and

1-(2-bromobenzyl)-4-[(*E*)-2-(4-hydroxyphenyl)ethenyl]pyridinium bromide. *Acta Cryst., C* **2010**, 66, o493-o495.

Mój udział w pracy polegał na krystalizacji pochodnych soli azastilbenyliowych użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 5%.

(IF z 2010: 0,745, punkty MNiSW z 2010 – 15p, cyt. 0)

P26. [H1] D. Pukała, W. Pukała, I. Khmelinskii, M. Sikorski, Photophysical properties of izomeric N-chlorobenzyl substituted E-2'-(3'- or 4'-)hydroxy-4-stilbazolium chlorides in alcohols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6981-6991. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2011: 3,573, punkty MNiSW z 2011 – 40p, cyt. 4)

P27.[H2] D. Pukała, W. Pukała, I. Khmelinskii, J. Karolczak, M. Sikorski, Influence of water on photophysical properties of N-bromobenzyl- or -nitrobenzyl derivatives of substituted 4-hydroxystilbazolium hemicyanines. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 1670-1679. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2011: 2,584, punkty MNiSW z 2011 – 20p, cyt. 3)

P28. L. F. Vieira Ferreira, P. Duarte, D. P. Ferreira, I. Ferreira Machado, A. S. Oliveira, **D. Pukała**, M. Sikorski, Surface photochemistry: p-hydroxystilbazol within nanochannels of Na⁺ and H⁺ ZSM-5 zeolites. *Microp. Mesop. Mat.* **2012**, 151, 317-324.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i oczyszczeniu związku użytego do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2012: 3,285, punkty MNiSW z 2012 – 35p, cyt. 2)

P29. [H8] D. Pukała, E. Sikorska, J. Koput, I. Khmelinskii, J. Karolczak, M. Gierszewski, M. Sikorski, Acid-base equilibriums of lumichrome and its 1-methyl, 3-methyl and 1,3-dimethyl derivatives. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 7474-7490. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2012: 2,946, punkty MNiSW z 2012 – 35p, cyt. 11)

P30. [H3] D. Pukała, W. Pukała, M. Gierszewski, J. Karolczak, I. Khmelinskii, M. Sikorski, Influence of pH on photophysical properties of (*E*)-1-(4-chlorobenzyl)-4-(4-hydroxystyryl)pyridinium chloride. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 1454-1564. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2012: 2,584, punkty MNiSW z 2012 – 20p, cyt. 3)

P31. M. Kluska, **D. Pukała**, W. Pukała, I. Chrząścik, A. Kondrzycka-Dąda, M. Komasińska, A. Marciniuk-Kluska, N. Erchak, New generation terminating electrolyte for electrophoretic analysis of ionic substances. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2012**, 42, 343-348.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i oczyszczeniu związków użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2012: 3,902, punkty MNiSW z 2012 – 40p, cyt. 2)

P32. M. Kluska, **D. Prukała**, W. Prukała, A. Kondrzycka-Dąda, M. Komasińska, K. Małkiewicz, Successful separation and determination of isomers of cytosine derivatives for HPLC. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2014**, 37, 2172-2181.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i oczyszczeniu zsyntezowanych wcześniej przeze mnie związków użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 15%.

(IF z 2014: 0,953, punkty MNiSW z 2014 – 15p, cyt. 1)

P33. [H9] **D. Prukała**, M. Gierszewski, T. Pędziński, M. Sikorski, Influence of pH on spectral and photophysical properties of 9-methyl-5-deazaalloxazine and 10-ethyl-5-deaza-isoalloxazine. *J. Photochem. Photobiol. A* **2014**, 275, 12-20. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2014: 2,291, punkty MNiSW z 2014 – 25p, cyt. 2)

P34. [H4] **D. Prukała**, W. Prukała, M. Gierszewski, J. Karolczak, I. Khmelinskii, M. Sikorski, The effects of pH and hydrogen bonds on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemicyanine and merocyanine. *Dyes and Pigments* **2014**, 108, 126-139. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2014: 3,468, punkty MNiSW z 2014 – 40p, cyt. 1)

P35. [H5] **D. Prukała**, I. Khmelinskii, J. Koput, M. Gierszewski, T. Pędziński, M. Sikorski, Photophysics, excited-state double proton transfer, and hydrogen bonding properties of 5-deazaalloxazines. *Photochem. Photobiol.* **2014**, 90, 972-988. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2014: 2,684, punkty MNiSW z 2014 – 25p, cyt. 1)

P36. [H6] **D. Prukała**, M. Taczowska, M. Gierszewski, T. Pędziński, M. Sikorski, Spectroscopy and photophysics of monomethyl-substituted derivatives of 5-deazaalloxazine and 10-ethyl-5-deaza-Isoalloxazine. *J. Fluoresc.* **2014**, 24, 505-521. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2014: 1,667, punkty MNiSW z 2014 – 25p, cyt. 2)

P37. [H7] **D. Prukała**, M. Gierszewski, M. Kubicki, T. Pędziński, E. Sikorska, M. Sikorski, Spectroscopy and photophysics of trimethyl- substituted derivatives of 5-deazaalloxazines. Experimental and theoretical approaches. *J. Mol. Struct.* **2015**, 1079, 139-146. Udział – punkt 2.1.

(IF z 2014: 1,599, punkty MNiSW z 2014 – 20p^a, cyt. 0)

P38. M. Wendel, D. Szot, K. Starzak, D. Suwalska, **D. Prukała**, T. Pędziński, M. Sikorski, S. Wybraniec, G. Burdziński, Photophysical properties of indixanthin in aqueous and methanolic solutions. *Dyes and Pigments* **2015**, 113, 634-639.

Mój udział w pracy polegał na wykonaniu widm w zakresie UV/Vis przy użyciu różnych technik dla roztworów indyksantyny w szeregu rozpuszczalników, udział w interpretacji zarejestrowanych wyników, oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF z 2014: 3,468, punkty MNiSW z 2014 – 40p^a, cyt. 2)

P39. M. Kluska, M. Komasińska, **D. Pukała**, A. Marciniuk-Kluska, A. Kondrzycka-Dąda, W. Pukała, Determination of quinine and its derivatives with High-Performance Liquid Chromatography. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2015**, 38, 625-628.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i oczyszczeniu wybranych związków użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 5%.

(IF z 2014: 0,953, punkty MNiSW z 2014 – 15p^a, cyt. 0)

P40. M. Kluska, A. Marciniuk-Kluska, **D. Pukała**, W. Pukała, Determination of quinine, quinidine, and cinquinidine by capillary electrophoresis. *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.* **2015**, 38, 886-890.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i oczyszczeniu wybranych związków użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 5%.

(IF z 2014: 0,953, punkty MNiSW z 2014 – 15p^a, cyt. 0)

P41. M. Kluska, A. Marciniuk-Kluska, **D. Pukała**, W. Pukała, Analytics of quinine and its derivatives. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **04**, **2015**, DOI: 10.1080/10408347.2014.996700.

Mój udział w pracy polegał na przygotowaniu i oczyszczeniu wybranych związków użytych do badań oraz udział w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 5%.

(IF 2013/2014 2,692, punkty MNiSW z 2014 – 30p^a, pub. nie jest wymieniona w bazie Web of Science)

P42. M. Wendel, S. Niziński, D. Tuwalska, K. Starzak, D. Szot, **D. Pukała**, M. Sikorski, S. Wybraniec, G. Burdziński, Time-resolved spectroscopy of the singlet excited state of betanin in aqueous and alcoholic solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 18152-18158.

Mój udział w pracy polegał na wykonaniu widm w zakresie UV/Vis, przy użyciu różnych technik dla betaniny w w alkoholu i w wodzie, udział w dyskusji nad wynikami oraz w edytowaniu manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF 2015 4,198, punkty MNiSW z 2014 – 35p^a, cyt. 0)

P43. [H10] **D. Pukała**, M. Gierszewski, J. Karolczak, M. Sikorski, Study of photophysical properties of 5-deazaalloxazine and 1,3-dimethyl-5-deazaalloxazine in dependence of pH using different spectra techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 18729-18741. Udział – punkt 2.1.

(IF 2015 4,198, punkty MNiSW z 2014 – 35p^a, cyt. 0)

P44. M. Wendel, D. Szot, K. Starzak, D. Tuwalska, J. Gapiński, R. Naskręcki, **D. Pukała**, M. Sikorski, S. Wybraniec, G. Burdziński, Photophysical properties of betaxanthins: Vulgaxanthin I in aqueous and alcoholic solutions. *J. Luminesc.* **2015**, 167, 289-295.

Mój udział w pracy polegał na wykonaniu widm w zakresie UV/Vis, przy użyciu różnych technik dla wulgaksantyny I w różnych rozpuszczalnikach, dyskusji nad wynikami i edycji manuskryptu. Mój udział szacuję na 10%.

(IF 2015 2,37, punkty MNiSW z 2014 – 35p^a, cyt. 0)

^a – ze zmianami z 25 marca 2015r

3.1.2. Publikacje spoza listy filadelfijskiej.

(nazwisko głównego autora jest podkreślone)

M1. E. Wyrzykiewicz, **D. Pukała**, A. Błaszczyk, P. Patorski, A. Dymarska, N-(E)-stilbenylooksyalkilokarbonylo podstawione hydrazony aldehydów aromatycznych - synteza i analiza spektralna. (ang. *N-(E)-stilbenylooxyalkylcarbonyl substituted derivatives of hydrazones of aromatic aldehydes*), *Facultatis Chemiae Universitatis Studiorum Mickiewiczianae Posnaniensis*, **2002**, str. 181-208.

Mój udział w pracy polegał na syntezie wybranych związków użytych do badań oraz analizie i interpretację ich właściwości fizykochemicznych. W szczególności dotyczyło to interpretacji widm ¹H i ¹³C NMR, wraz z określeniem na ich podstawie populacji konformerów *cis/trans*, istniejących w roztworach DMSO, oraz obliczeniem energii konwersji tych konformerów. Mój udział szacuję na 40%.

M2. D. Pukała, Synthesis and physicochemical properties of fluorescent derivatives of cytosine. *Annals of the Polish Chemical Society*, PTChem, Warszawa, 3, **2004**, str. 167-170.

Mój udział w pracy polegał na syntezie pochodnych cytozyny, analizie i interpretacji ich właściwości fizykochemicznych, spektralnych i fotofizycznych. Mój udział - 100%.

M3. D. Pukała, Synthesis and physicochemical properties of fluorescent derivatives of 1-methylcytosine. *Annals of the Polish Chemical Society*, PTChem, Poznań, I, **2005**, str. 150-154.

Mój udział w pracy polegał na syntezie pochodnych 1-metylocytozyny wraz z analizą ich właściwości fizykochemicznych i spektralnych, oraz napisanie manuskryptu. Mój udział w pracy - 100%.

M4. D. Pukała, Mass spectrometry of fluorescent derivatives of cytosine. *Annals of the Polish Chemical Society*, PTChem, Poznań, II, **2005**, str. 265-269.

Mój udział w pracy polegał na analizie i interpretacji danych dotyczących rozpadów masowych zsyntezowanych przeze mnie pochodnych cytozyny i napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 100%.

M5. D. Pukała, Synthesis and physicochemical properties of new N-1 *o*-(*m*- and *p*-) bromobenzyl substituted derivatives of 5-methyleneaminialkylcytosine. *Annals of the Polish Chemical Society*, PTChem, Gdańsk, **2007**, str. 455-458.

Mój udział w pracy polegał na syntezie związków użytych do badań, analizie ich właściwości fizykochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem widm ¹H NMR, oraz napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 100%.

M6. D. Prukała, Use of ESI MS methods for differentiation of isomeric *o*-(*m*- and *p*-) bromobenzyl substituted derivatives of 5-methyleneaminoalkylcytosine. *Annals of the Polish Chemical Society*, PTChem, Gdańsk, **2007**, str. 459-462.

Mój udział w pracy polegał na interpretacji widm masowych wykonanych techniką EIS-MS przy użyciu różnych wartości „con voltage’u” zsyntezowanych przeze mnie związków oraz napisanie manuskryptu. Mój udział w pracy - 100%.

M7. M. Gierszewski, D. Prukała, M. Sikorski, Czwartorzędowe sole hydroksystilbazoliowe jako indykatory kwasowo-zasadowe. (ang. [Quaternary hydroxystilbazolium salts as acid-base indicators](#)). Materiały Konferencyjne – VI Ogólnopolska Konferencja „Nauka i Przemysł” Kraków, 25.11.2011, str. 23-31.

Mój udział w pracy polegał na koncepcji pracy, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis w dla pochodnych soli hydroksystilbazoliowych w roztworach wodnych o różnych wartościach pH i ich interpretacji. Udział w napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 50%.

M8. M. Gierszewski, D. Prukała, W. Prukała, J. Karolczak, M. Sikorski, Wpływ pH na właściwości spektralne i fotofizyczne czwartorzędowych soli hydroksystilbazoliowych (ang. [Influence of pH on the spectral and photophysical properties of quaternary hydroxystilbazolium salts](#)). Materiały Konferencyjne – „Młodzi Naukowcy dla polskiej nauki – II edycja” (red. dr inż. M. Kuczera), Gdańsk IV **2012**, wydawca: Creativetime, Kraków: kwiecień 2012, str. 111-120, ISBN: 978-83-63058-14-2.

Mój udział w pracy polegał na ustaleniu koncepcji pracy pomiarze części widm w zakresie UV/Vis dla pochodnych soli hydroksystilbazoliowych i ich interpretacji. Udział w napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 50%.

M9. M. Gierszewski, D. Prukała, W. Prukała, T. Pędziński, M. Sikorski, Nowe trendy w badaniach fotochemicznych. (ang. [New trends in photochemical studies](#)). Nowe trendy w naukach przyrodniczych 2, (red dr inż. M. Kuczera), tom II, rozdział w monografii, str. 174-182, wydawca: Creativetime, Kraków: maj **2012**, ISBN: 978-83-63058-17-3.

Mój udział w pracy polegał na ustaleniu koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis i ich interpretacji. Mój udział w pracy - 35%.

M10. M. Gierszewski, D. Prukała, T. Pędziński, M. Sikorski, Właściwości spektralne i fotofizyczne 5-deazaalloksazyny i jej pochodnych. Ujęcie eksperymentalne i teoretyczne (ang. [Spectral and photophysical properties of 5-deazaalloxazine and its derivatives. Experimental and theoretical approach](#)). Młodzi Naukowcy dla polskiej nauki - część VIII, rozdział w monografii, str. 144-153, wydawca: Creativetime, **2012**, ISBN: 978-83-63058-22-7.

Mój udział w pracy polegał na ustaleniu koncepcji badań, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis w dla pochodnych 5-deazaalloksazyny i ich interpretacji. Udział w napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 35%.

M11. M. Gierszewski, **D. Prukala**, M. Sikorski, Tlen i jego niezwykle właściwości (ang. [Oxygen and its unusual properties](#)). Nowe trendy w naukach przyrodniczych 3, (red dr inż. M. Kuczera), tom V, rozdział w monografii, str. 166-176, wydawca: Creativetime, Kraków, grudzień **2012**, ISBN: 978-83-63058-25-8

Mój udział polegał na sformułowaniu pewnych zagadnień i udział w edycji manuskryptu. Mój udział w pracy - 5%.

M12. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Solwatochromowe właściwości 8-metylo-5-deazaalloksazyny w stanie podstawowym i wzbudzonym (ang. [Solvatochromic properties of 8-methyl-5-deazaalloxazine in the ground and in the excited state](#)). Konferencja Nauka i Przemysł. Metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości (red. prof. dr hab. Z. Hubicki), rozdział w monografii, str. 328-332, wydawca: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2013**, ISBN: 978-83-937272-0-9.

Mój udział w pracy polegał na koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis w dla pochodnych 5-deazaalloksazyny i ich interpretacji. Udział w napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 40%.

M13. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Porównanie właściwości spektralnych i fotofizycznych pochodnych 5-deazaalloksazyny i alloksazyny (ang. [Comparison of the spectral and photophysical properties of 5-deazaalloxazine and alloxazine derivatives](#)). Konferencja „Nauka i Przemysł. Metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, rozdział w monografii, (red. prof. dr hab. Z. Hubicki), str. 332-336, wydawca: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2013**, ISBN: 978-83-937272-0-9.

Mój udział w pracy polegał na koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis w dla pochodnych 5-deazaalloksazyny i ich interpretacji. Udział w napisaniu manuskryptu. Mój udział w pracy - 35%.

M14. **D. Prukala**, M. Gierszewski, M. Sikorski, Widma synchronicznej spektroskopii fluorescencyjnej w analizie równowag prototropowych pochodnych 5-deazaalloksazyn (ang. [Synchronous fluorescence spectra in the analysis of the prototropic equilibria of 5-deazaalloxazine derivatives](#)). Materiały konferencyjne – „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, rozdział w monografii, (red. prof. dr hab. Z. Hubicki), str. 340-344, wydawca: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, **2013**, ISBN: 978-83-937272-0-9.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków, pomiarze widm synchronicznych dla pochodnych 5-deazaalloksazyny w roztworach o różnych wartościach pH i ich interpretacji. Napisanie manuskryptu. Mój udział w pracy - 80%.

M15. D. Pukała, W. Pukała, A. Krawczyk, M. Sikorski, J. Karolczak, Właściwości fotofizyczne 4-hydroksystilbazolu w zależności od pH i polarności środowiska (ang. [Photophysical properties of 4-hydroxystilbazol in dependence of pH and polarity of the environment](#)). Materiały konferencyjne – „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości” Lublin 04-06.06.2013, (red. prof. dr hab. Z. Hubicki), rozdział w monografii, str. 336-339, wydawca: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 2013, ISBN: 978-83-937272-0-9.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu koncepcji badań, pomiarze części widm wykonanych różnymi technikami w zakresie UV/Vis w dla pochodnych 4-hydroksystilbazolu i ich interpretacji. Napisanie manuskryptu. Mój udział w pracy - 75%.

M16. M. Gierszewski, D. Pukała, E. Sikorska, M. Sikorski, Widma synchronicznej spektroskopii fluorescencyjnej w badaniach flawin (ang. [Synchronous fluorescence spectra in the analysis of flavins](#)). Materiały konferencyjne – „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” (red. prof. dr hab. Z. Hubicki), rozdział w monografii, str. 199-202, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 2014, ISBN: 9788393946518.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu pewnych koncepcji badań, dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków i interpretacji widm. Mój udział w pracy - 20%.

M17. M. Gierszewski, D. Pukała, T. Pędziński, M. Sikorski, Spektroskopia pochodnych 5-deazaalloksazyny. Ujęcie eksperymentalne i teoretyczne (ang. [Spectroscopy of 5-deazaalloxazine derivatives. Experimental and theoretical approach](#)). Materiały konferencyjne – „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, tom I, (red. prof. dr hab. Z. Hubicki), rozdział w monografii, str. 195-198, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 2014, ISBN: 9788393946518.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis w dla pochodnych 5-deazaalloksazyny i ich interpretacji. Mój udział w pracy - 20%.

M18. M. Gierszewski, D. Pukała, M. Sikorski, Wykorzystanie metod spektroskopii absorpcyjno-emisyjnej w zakresie UV/Vis do badań podstawowych (ang. [Using the UV/Vis spectroscopy methods for basic research](#)). Materiały Konferencji Młodych Naukowców nt.: Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki –V Ed.” (red. dr inż. M. Kuczera),

Rozdział w monografii, str. 192-201, wydawca: Creativetime, Kraków, data publikacji: styczeń 2014, ISBN: 978-83-63058-38-8.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu pewnych koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie związków, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis i ich interpretacji. Mój udział w pracy - 20%.

M19. M. Gierszewski, **D. Prukała**, R. Cibulka, M. Sikorski, Właściwości absorpcyjno-emisyjne czteropierścieniowych monometylowych pochodnych alloksazyny (ang. [The absorptive and the emissive properties of tetracyclic, monomethyl derivatives of alloxazine](#)). Dokonania Młodych Naukowców 3/2014, nr 4, część I, (red. M. Kuczera, K. Piech), rozdział w monografii, str. 138-141, wydawca: Creativetime, Kraków, data publikacji: II kwartał 2014, ISSN: 2300-4436.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu niektórych koncepcji badań dotyczących badanych związków i interpretacji części widm wykonanych w zakresie UV/Vis. Mój udział w pracy - 10%.

M20. M. Gierszewski, **D. Prukała**, M. Sikorski, Stany trypletowe izo- i alloksazyn (ang. [Triplet states of isoalloxazine and alloxazine](#)). Dokonania Młodych Naukowców 3/2014, nr 4, część I, (red. M. Kuczera, K. Piech), rozdział w monografii, str. 132-137, wydawca: Creativetime, Kraków, data publikacji: III kwartał 2014, ISSN: 2300-4436.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu pewnych koncepcji badań dotyczących badanych związków i korekcji manuskryptu Mój udział w pracy - 5%.

M21. M. Gierszewski, **D. Prukała**, M. Sikorski, Stany singletowe wybranych izo- i alloksazyn (ang. [Singlet states of selected isoalloxazines and alloxazines](#)). Dokonania Młodych Naukowców 4/2014, nr 5, część I, (red. M. Kuczera, K. Piech), rozdział w monografii, str. 113-118, wydawca: Creativetime, Kraków, data publikacji: IV kwartał 2014, ISSN: 2300-4436.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu pewnych koncepcji badań dotyczących zsyntezowanych przeze mnie pochodnych 5-deazaalloksazyny, pomiarze części widm w zakresie UV/Vis i ich interpretacji. Mój udział w pracy - 20%.

M22. M. Gierszewski, **D. Prukała**, M. Sikorski, Badania procesów sensybilizowanego generowania tlenu singletowego (ang. [Studies on the processes of the singlet oxygen generation](#)). Dokonania Młodych Naukowców 4/2014, nr 5, część I, (red. M. Kuczera, K. Piech), rozdział w monografii, str. 119-120, wydawca: Creativetime, Kraków, data publikacji: IV kwartał 2014, ISSN: 2300-4436.

Mój udział w pracy polegał na sformułowaniu pewnych koncepcji badań dotyczących badanych związków i korekcji manuskryptu Mój udział w pracy - 5%.

3.1.3. Komunikaty naukowe – poster, komunikat ustny – jeśli zaznaczono (nazwisko głównego autora jest podkreślone)

Przed uzyskaniem stopnia doktora.

K1. D. Łeska, E. Wyrzykiewicz, Cyclodimerization during EIMS of quaternary N-ethyl diazastilben iodides. Xth Symposium on the Chemistry of Heterocyclic Compounds, Kosice, Czechoslovakia, **1990**. Abstract papers, II part, p.113.

K2. D. Łeska, E. Wyrzykiewicz, Spektrometria masowa czwartorzędowych jodków (*E*)-N-etyldiazastilbenyliowych, Zjazd PTChem i SITPChem, Szczecin, IX **1990**, Materiały Zjazdu, sekcje III-VIII, str. 90.

K3. D. Łeska, E. Wyrzykiewicz, Spektrometria masowa N-(*E*)-stilbenyloksyalkilokarbonylo podstawionych pochodnych aminokwasów. Zjazd PTChem i SITPChem, Kraków, IX **1991**, Materiały Zjazdu, Zeszyt 1, str. 221.

K4. D. Łeska, E. Wyrzykiewicz, Nowe N-(*E*)-stilbenyloksyalkilokarbonylo podstawione pochodne aminokwasów. Zjazd PTChem i SITPChem, Kraków, IX **1991**, Materiały Zjazdu, Zeszyt 1, str. 210.

K5. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Nowe N-acyloamino podstawione hydrazony aldehydów aromatycznych. Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok IX **1992**, Materiały Zjazdu, str. 139.

K6. M. Grunwald-Wyspiańska, **D. Prukala**, E. Wyrzykiewicz, Wiązanie wodorowe w przeciwdrobnoustrojowych (*E*)-N-stilbenyloksyalkilokarbonylo podstawionych aminokwasach i ich pochodnych. PTChem i SITPChem, Białystok IX **1992**, Materiały Zjazdu, str. 139.

K7. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Zastosowanie EIMS. W analizie modyfikowanych metamerycznych pochodnych aminokwasów. PTChem i SITPChem, Toruń IX **1993**, Materiały Zjazdu, S-7, K-6.

K8. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, ¹³C NMR biologicznie czynnych, metamerycznych metamerycznych-podstawionych pochodnych aminokwasów. PTChem i SITPChem, Toruń IX **1993**, Materiały Zjazdu, S-I, P-3.

K9. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Nowe N-(*E*)-stilbenyloksyalkilokarbonylo podstawione hydrazony aldehydów aromatycznych. PTChem i SITPChem, Lublin IX **1995**, Materiały Zjazdu, S-9, P-102.

K10. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Spektrometria masowa N-(*E*)-stilbenyloksyalkilokarbonylo podstawionych hydrazonów aldehydów aromatycznych. PTChem i SITPChem, Lublin IX **1995**, Materiały Zjazdu, S-9, P-103.

K11. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Zastosowanie EIMS w rozróżnianiu izomerycznych hydrazonów pochodnych fenyloalaniny i aldehydów aromatycznych. PTChem i SITPChem, Poznań IX 1996, Materiały Zjazdu, S-11, P-12.

[Po uzyskaniu stopnia doktora.](#)

K12. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Zastosowanie ^{13}C NMR do rozróżniania izomerycznych N-(*E*)-stilbenylooksyalkilokarbonylo podstawionych hydrazonów aldehydów aromatycznych. PTChem i SITPChem, Gdańsk IX 1997, Materiały Zjazdu, S-11, P-69.

K13. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Zastosowanie EIMS w analizie izomerycznych hydrazonów, pochodnych aminokwasów i aldehydów aromatycznych. PTChem i SITPChem, Gdańsk IX 1997, Materiały Zjazdu, S-1, P-87.

K14. D. Prukala, E. Wyrzykiewicz, Zastosowanie ^1H NMR i ^{13}C NMR do ustalania konfiguracji N-podstawionych hydrazonów aldehydów aromatycznych. PTChem i SITPChem, Gdańsk IX 1997, Materiały Zjazdu, S-11, P-68.

K15. D. Prukala, Synteza i właściwości fizykochemiczne fluorescencyjnych pochodnych cytozyny. XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, IX 2005, Materiały Zjazdu, S-2, P-99.

K16. D. Prukala, Spektrometria masowa fluorescencyjnych pochodnych cytozyny, XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, IX 2005, Materiały Zjazdu, S-8, P-41.

K17. D. Prukala, Synteza i właściwości fizykochemiczne nowych N-1 *o*-(*m*- i *p*-) bromobenzylu podstawionych pochodnych 5-metylenoaminoalkilocytozyny. XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, IX 2006, Materiały Zjazdu, S-11, P-160.

K18. D. Prukala, Możliwości zastosowania spektrometrii ESI-MS do rozróżniania izomerów położeniowych *o*- (*m*- i *p*-) benzylu- podstawionych pochodnych 5-metylenoaminoalkilocytozyny. XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, IX 2006, Materiały Zjazdu, S-8, P-157.

K19. D. Prukala, M. Insińska-Rak, M. Sikorski, Fotochemiczne właściwości 5-(aminodialkilo)metylo podstawionych pochodnych cytozyny. 50 Jubileuszowy Zjazd PTChem i SITPChem, Toruń IX 2007, Materiały Zjazdu, S4-PS1-34.

K20. D. Prukala, I. V. Khmelinskii, M. Sikorski, Photophysical properties of hydroxystilbazols in different solvents and different pH. XXIV ICP, Toledo, Hiszpania, VII 2009, PSII-P-88, Book of Abstract p. 502.

K21. M. Gierszewski, D. Prukala, M. Sikorski, Spectral and photophysical properties of (*E*)-N-(alkyl-carbonyl-alkoxy)-2'(4')-hydroxy-4-stilbazolium halides. „Molecules and Light” Polish Photoscience Seminar, Zakopane IX 2011, Book of Abstract, str. 54

- K22.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, M. Sikorski, Spectral and photophysical properties of (*E*)-*N*-(alkyl-carbonyl-alkoxy)-2'(4')-hydroxy-4-stilbazolium halides. „Molecules and Light”, Zakopane, IX **2011**, Book of Abstract, str. 54.
- K23.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, M. Sikorski, Czwartorzędowe sole hydroksystilbazoliowe jako indykatory kwasowo-zasadowe. VI Ogólnopolska Konferencja „Nauka i Przemysł” Kraków, XI **2011**, Materiały Konferencyjne, str. 23-31. Komunikat ustny.
- K24.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, W. Prukała, J. Karolczak, M. Sikorski, Wpływ pH na właściwości spektralne i fotofizyczne czwartorzędowych soli hydroksystilbazoliowych. Materiały Konferencyjne – „Młodzi Naukowcy dla polskiej nauki – II edycja”, Gdańsk 21.04 **2012**, str. 111. Komunikat ustny.
- K25.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, W. Prukała, J. Karolczak, M. Sikorski, Równowagi kwasowo-zasadowe czwartorzędowych soli hydroksystilbazoliowych. „VI Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie”, Toruń, **2012**. Materiały konferencyjne, str. 27. Komunikat ustny.
- K26.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, W. Prukała, M. Sikorski, Solwatochromizm soli hydroksystilbazoliowych. „VI Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie”, Toruń **2012**. Materiały konferencyjne, str. 44.
- K27.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, W. Prukała, J. Karolczak, M. Sikorski, Synchroniczna spektroskopia fluorescencyjna w badaniach równowag kwasowo-zasadowych. „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach – XVI Mikrosymposium”, Poznań 25.05.2012. Materiały Konferencyjne - K4. Komunikat ustny
- K28.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, W. Prukała, M. Sikorski, Właściwości spektralne i fotofizyczne halogenków (*E*)-*N*-(alkilo-karbonyloalkoksy)-2'(4')-hydroksy-4-stilbazoliowych. „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach – XVI Mikrosymposium”, Poznań, V **2012**, P-9, Materiały Konferencyjne P9.
- K29.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, W. Prukała, T. Pędziński, M. Sikorski, Nowe trendy w badaniach fotochemicznych. 01/2012, str. 174-182; Creative time, ISBN: 9788363058173.
- K30.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, T. Pędziński, M. Sikorski, Właściwości spektralne i fotofizyczne 5-deazaalloksazyny i jej metylowych pochodnych. „Pomiędzy Naukami: Zjazd fizyków i chemików. I Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów”, Chorzów, X **2012**, Materiały Konferencyjne, str. 25. Komunikat ustny
- K31.** M. Gierszewski, **D. Prukała**, M. Sikorski, PDT – kierunki badań i zastosowania medyczne. „Pomiędzy Naukami: Zjazd fizyków i chemików. I Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów”, Chorzów, X **2012**, Materiały konferencyjne, str. 58.

K32. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Spektroskopia i fotofizyka metylowych pochodnych 5-deazaalloksazyny – badania eksperymentalne i teoretyczne. V Międzynarodowa Konferencja Doktorantów Uniwersytetu Szczecińskiego – Najnowsze osiągnięcia w dziedzinie biologii.”, Szczecin, X **2012**, Materiały konferencyjne, str. 42-44.

K33. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Właściwości spektralne i fotofizyczne 5-deazaalloksazyny i jej pochodnych. Ujęcie eksperymentalne i teoretyczne. Konferencja: „Młodzi Naukowcy dla polskiej nauki: Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki – Nowe trendy w naukach przyrodniczych”, Kraków, **2012**, Komunikat ustny

K34 M. Gierszewski, **D. Prukala**, M. Sikorski, Tlen i jego niezwykle właściwości. „Młodzi Naukowcy dla polskiej nauki: Wpływ młodych naukowców na osiągnięcia polskiej nauki – Nowe trendy w naukach przyrodniczych” Kraków **2012**, ISBN: 978-83-63058-25-8.

K35. A. Krawczyk, M. Piasecka, **D. Prukala**, M. Gierszewski, M. Sikorski, Właściwości spektralne i fotofizyczne (*E*)-2-stilbenyloksyalkilotiouracylu. XVII Mikrosymposium „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach”, Poznań, V **2013**.

K36. M. Gierszewski, **D. Prukala**, A. Krawczyk, M. Sikorski, Pochodne 5-deazaalloksazyny w stanach singletowych i trypletowych. Ujęcie teoretyczne. XVII Mikrosymposium „Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji w roztworach”, Poznań V **2013**. komunikat ustny.

K37. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Solwatochromowe właściwości 8-metylo-5-deazaalloksazyny w stanie podstawowym i wzbudzonym. Konferencja „Nauka i Przemysł. Metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Lublin VI **2013**.

K38. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Porównanie właściwości spektralnych i fotofizycznych pochodnych 5-deazaalloksazyny i alloksazyny. Konferencja „Nauka i Przemysł. Metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości”, Lublin VI **2013**. Komunikat ustny.

K39. D. Prukala, M. Gierszewski, M. Sikorski, Widma synchronicznej spektroskopii fluorescencyjnej w analizie równowag prototropowych pochodnych 5-deazaalloksazyn. Konferencja „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”, Lublin VI **2013**. Komunikat ustny.

K40. D. Prukala, W. Prukala, A. Krawczyk, M. Sikorski, J. Karolczak, Właściwości fotofizyczne 4-hydroksystilbazolu w zależności od pH i polarności środowiska. Konferencja „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe, nowe wyzwania i możliwości” Lublin VI **2013**.

K41. M. Gierszewski, **D. Prukala**, T. Pędziński, M. Sikorski, Excited-state double proton transfer in 5-deazaalloxazines. Konferencja „Molecules and Light”, Zakopane, IX **2013**, materiały konferencyjne, str. 54.

K42. D. Prukala, W. Prukala, M. Gierszewski, M. Sikorski, Influence of pH and solvents polarities on photophysical properties of N-(4-bromobenzyl) substituted hydroxystilbazolium hemi- and merocyanine. Konferencja „Molecules and Light”, Zakopane, IX **2013**, materiały konferencyjne, str. 68.

K43. M. Sikorski, E. Sikorska, **D. Prukala**, M. Gierszewski, Synchronous fluorescence spectroscopy: methods and applications. Konferencja „Molecules and Light”, Zakopane, IX **2013**, materiały konferencyjne, str. 35. Komunikat ustny.

K44. M. Sikorski, E. Sikorska, **D. Prukala**, J. Karolczak, M. Gierszewski, Tautomerism, protolytic equilibria and electronic structure of flavins and their derivatives in the ground and excited states. Book of abstracts - International Conference on Photochemistry – Leuven, Belgium, VII **2013**, str. 216. Komunikat ustny.

K46. M. Sikorski, **D. Prukala**, M. Gierszewski, E. Sikorska, Photophysics, excited-state double proton transfer and hydrogen-bonding properties of 5-deazaalloxazines. 13th Conference on methods and applications of fluorescence, Genoa, IX **2013**. Book of abstracts – str. 228. Komunikat ustny.

K47. E. Sikorska, **D. Prukala**, W. Prukala, M. Kluska, Rozdzielanie izomerów chininy techniką izotachoforezy. 56 Zjazd PTChem i SITPChem, Siedlce IX **2013**, materiały konferencyjne, str. 357.

K48. M. Wendel, D. Szot, J. Gapiński, R. Naskręcki, **D. Prukala**, M. Sikorski, S. Wybraniec, G. Burdziński, Procesy fotofizyczne w betaksantynach. 43 Zjazd Fizyków Polskich, Kielce **2015**, materiały konferencyjne str. 309.

K49. D. Prukala, M. Sikorski, M. Gierszewski, Photophysical properties of alloxazine derivatives in dependence of pH, Konferencja „Molecules and Light”, Zakopane, IX **2015**. Book of abstracts str. 58.

K50. M. Gierszewski, **D. Prukala**, G. Burdziński, D. R. Worrall, M. Sikorski, 5-Deazaalloxazine: transient absorption spectra, Konferencja „Molecules and Light”, Zakopane, IX **2015**. Book of abstracts str. 37. Komunikat ustny.

4. Działalność dydaktyczna

4.1. Prowadzenie zajęć i opracowywanie nowych zajęć (jeśli zaznaczono) dla studentów I i II stopnia Wydziału Chemii UAM, oraz innych wydziałów

1989-2006 - praca w Zespole Dydaktycznym Chemii Organicznej i Bioorganicznej

- proseminaria z chemii organicznej (Wydział Chemii)
- ćwiczenia fakultatywne z biochemii (Wydział Chemii)
- seminarium „Język angielski dla chemików. Tłumaczenie tekstów” (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej (w tym kierownictwo ćwiczeń) (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne z polimerów (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne z chemii podstawowej (Wydział Biologii)

Zespół Dydaktyczny Chemii Ogólnej i Analitycznej

- ćwiczenia laboratoryjne z analizy związków nieorganicznych (Wydział Chemii)

2006-20015 - praca w Zespole Dydaktycznym Chemii Fizycznej i Teoretycznej

- zajęcia fakultatywne z ochrony radiologicznej (opracowanie tematyki zagadnień do fakultetu) (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne ze spektroskopii (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne z fotochemii (Wydział Chemii)
- ćwiczenia laboratoryjne „Spectroscopy” dla anglojęzycznych studentów II stopnia - specjalność General Chemistry (od 2015) (Wydział Chemii). Praktyczne i teoretyczne opracowanie ćwiczeń do tego przedmiotu prowadzonego w języku angielskim. (Wydział Chemii)

Zespół Dydaktyki Chemii

- ćwiczenia laboratoryjne z dydaktyki chemii I, (Wydział Chemii)

4.2. Pozostała działalność dydaktyczna, popularyzatorska.

- (1992/1993) ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej dla uczniów szkół średnich
- (2015) warsztaty rachunkowe z fizykochemii dla uczniów szkół średnich

4.3. Opieka naukowa nad doktorantem

- Promotor pomocniczy w przewodzie doktorskim mgr Mateusza Gierszewskiego (opieka 2011-2015). Praca pt. „Spektroskopia i fotofizyka pochodnych 5- deazaalloksazyny. Ujęcie eksperymentalne i teoretyczne”, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca zakończona nadaniem stopnia doktora dn. 03.07.2015.

4.4. Opieka nad dyplomantami

- Opieka merytoryczna i techniczna nad studentami przygotowującymi prace magisterskie – 12 prac

- (rok 2007) Mirella Sieczkowska
- (rok 2008) Michał Łudzik
- (rok 2008) Barbara Wysocka
- (rok 2010) Magdalena Taczkowska
- (rok 2010) Anna Pająk
- (rok 2010) Paulina Sas
- (rok 2011) Mateusz Gierszewski
- (rok 2011) Julia Bednarska
- (rok 2011) Anna Niedziela
- (rok 2012) Daria Baran
- (rok 2012) Izabela Kowalska
- (rok 2013) Izabela Maziarz
- (rok 2015) Monika Onyśko

5. Udział w projektach krajowych i zagranicznych

- Grant MNiSW nr N N312 428239 (2010-2014), „Zastosowanie technik spektrofotometrycznych w ocenie jakości olejów roślinnych rafinowanych i tłoczonych na zimno.”

Kierownik projektu prof. dr hab. Ewa Sikorska

Projekt realizowany na Wydziale Towaroznawstwa UE, Poznań. (**Wykonawca**)

- Grant NCN nr DEC-2012/05/B/ST4/01207 (2013-2015), „Tautomerism, protolytic equilibria and electronic structure of flavins and their derivatives in the ground and excited states.”

Kierownik projektu prof. dr hab. Marek Sikorski

Projekt realizowany na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu (**Główny wykonawca**)

- Grant nr DEC-2013/09/B/ST4/00273 (10.02.2014-09.02.2017) „Pierwsze badania fotoindukowanych procesów w betalainach z wykorzystaniem femtosekundowej absorpcji przejściowej UV-vis.”

Kierownik projektu prof. UAM Gotard Burdziński

Projekt realizowany na Wydziale Fizyki UAM w Poznaniu (**Wykonawca**)

- Grant Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego we współpracy z czeskim Ministerstwem Edukacji, Młodzieży i Sportu w ramach Programu Wykonawczego z Czechami na lata 2014 - 2015. „New flavin derivatives for visible light photocatalysis”

Kierownik projektu prof. dr hab. Marek Sikorski, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, (Polska)

Kierownik projektu prof. dr hab. Radek, Cibulka, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, (Czechy)

6. Współpraca z innymi ośrodkami badawczymi.

- Prof. Igor Khmelinskii, Universidade do Algarve, FCT, DQF, CIQA, Faro, Portugalia.
- Prof. L.F. Vieira Ferreira, CQFM – Centro de Química-Física Molecular and IN – Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lizbona, Portugalia.
- Dr hab. Mariusz Kluska, Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, Siedlce
- Prof. UAM Gotard Burdziński, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań
- Dr Jerzy Karolczak, Zakład Elektroniki Kwantowej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań; Centrum Badawcze Ultraszybkiej Spektroskopii Laserowej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań

7. Recenzje prac w czasopismach z listy JCR.

4 recenzje dla czasopism:

- Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2006r. (IF 2,68), 2007r. (IF 2,97), 2008r. (IF 2,77)
- Physical Chemistry Chemical Physics 2011r. (IF 3,57)

8. Staże zagraniczne

- sierpień 2014 – staż naukowy w ramach współpracy z czeskim Ministerstwem Edukacji, Młodzieży i Sportu w ramach Programu Wykonawczego z Czechami na lata 2014 – 2015, pobyt w „Vysoká škola chemicko-technologická v Praze”, w grupie badawczej prof. R. Cibulki – 1 miesiąc.
- sierpień 2015 – staż naukowy w ramach współpracy z czeskim Ministerstwem Edukacji, Młodzieży i Sportu w ramach Programu Wykonawczego z Czechami na lata 2014 – 2015, pobyt w „Vysoká škola chemicko-technologická v Praze”, w grupie badawczej prof. R. Cibulki – 2 tygodnie.

9. Członkostwo w towarzystwach naukowych

- członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego (PTChem)

10. Nagrody i wyróżnienia

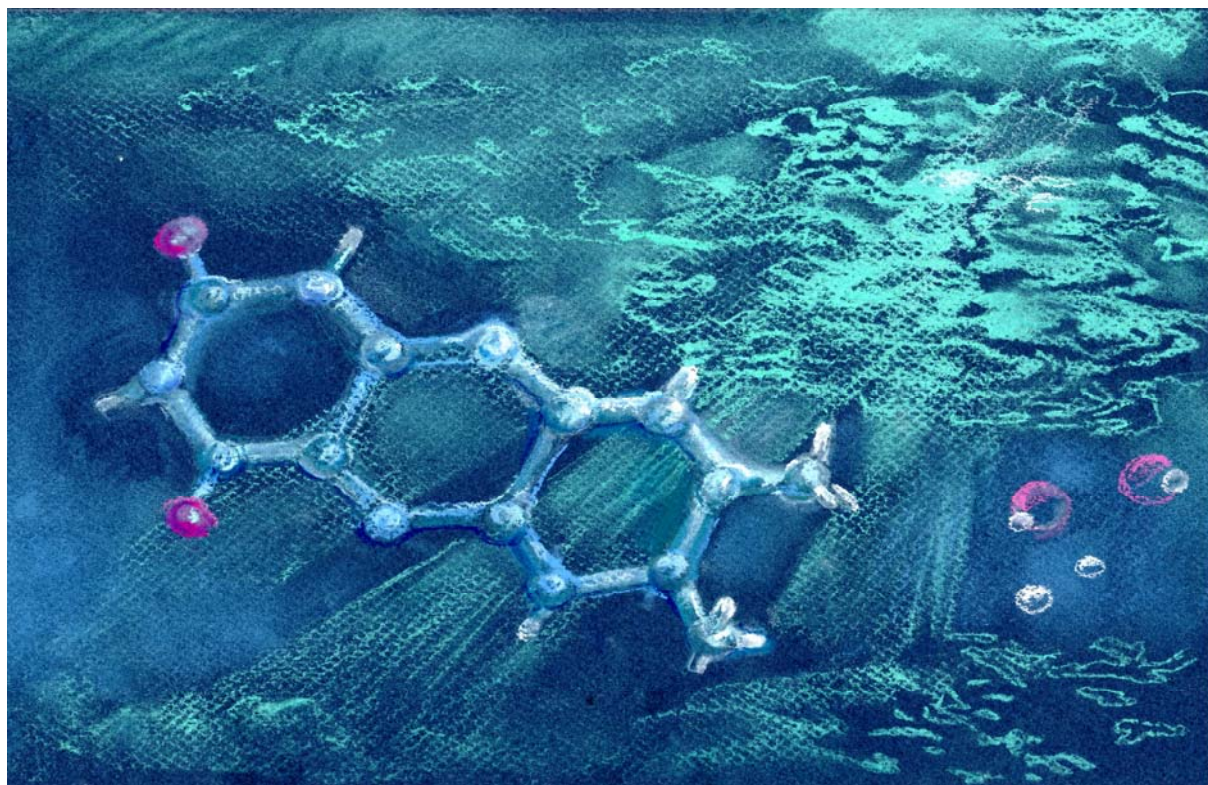
- 1997 - nagroda Dziekana Wydziału Chemii UAM za pracę doktorską,
- 01.2012 – 12.2013 - pobieranie stypendium habilitacyjnego przyznanego w dniu 19.07.2011 przez radę Wydziału Chemii UAM,

- 03.2014 - pochwała Dziekana Wydziału Chemii UAM za ponadprzeciętną działalność publikacyjną za lata 2011-2013
- 09.2015 nagroda zespołowa II stopnia przyznana przez Rektora UAM za działalność dydaktyczną.

11. Zainteresowania pozanaukowe

- Muzyka klasyczna
- Malarstwo pastelowe - **wystawa prac** w Muzeum Regionalnym im. Wojciechy Dutkiewicz w Rogoźnie Wlkp - 2006 rok

Moje zainteresowanie chemią zainspirowało mnie do wykonania rysunków (technika pastelowa), które stały się elementem „Graphical Abstract” moich publikacji i które prezentuję na końcu referatu.



1. Kopia odręcznego rysunku autorstwa habilitantki umieszczonego w „Graphical Abstract” pracy umieszczonej w *J. Phys. Chem. A*, 2012.



2. Kopia odręcznego rysunku umieszczonego w „Graphical Abstract” pracy umieszczonej w *J. Mol. Struct.* 2015.



3. Kopia odręcznego rysunku habilitantki inspirowana tematyką chemiczną.

Data 07 marca 2016

Podpis *D. Prukala*