

**30 LAT ZESPOŁU CHEMII PORFIRYN
I METALOPORFIRYN**

**30 YEARS OF PORPHYRIN AND
METALLOPORPHYRIN CHEMISTRY GROUP**

**Jacek Wojaczyński*, Anna Berlicka,
Natasza Sprutta**

*Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
u. F. Joliot-Curie 14, 50 383 Wrocław
e-mail: jacek.wojaczynski@chem.uni.wroc.pl

Abstract
Wprowadzenie
1. Geneza
2. Pierwsze lata
3. W XXI wieku
4. Podsumowanie
5. Profesury, habilitacje i doktoraty
Podziękowanie
Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Jacek Wojaczyński pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w Zespole Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn. Absolwent Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii UWr z 1993 roku, 5 lat później obronił pracę doktorską z chemii metaloporfiryn na Wydziale Chemii UWr, a w 2017 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego za cykl prac dotyczących degradacji makrocykli tetrapirolowych. Dr. hab. Jacek Wojaczyński jest autorem lub współautorem ok. 40 prac naukowych opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz 2 rozdziałów w książkach, a także zbioru zadań. W ramach pracy dydaktycznej prowadzi zajęcia z podstaw chemii dla studentów I roku kierunków chemicznych, w tym wykład w języku angielskim dla kierunku Chemisty. Od kilku lat pracuje dodatkowo jako nauczyciel chemii na poziomie licealnym. Zajmuje się popularyzacją chemii, jest też członkiem Komitetu Okręgowego Olimpiady Chemicznej.



<https://orcid.org/0000-0001-7036-2208>

Dr Anna Berlicka jest adiunktem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w Zespole Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn. W 2001 roku ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii UWr, a w 2006 roku obroniła pracę doktorską dotyczącą pochodnych porfiryn z wbudowanym fragmentem acetylenowym, której promotorem był prof. dr hab. Lechosław Latos-Grażyński.

Dr Anna Berlicka jest współautorem 14 prac naukowych opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Zainteresowania naukowe dr Anny Berlickiej koncentrują się obecnie na syntezie nowych karbaporfirynoidów, badaniu ich reaktywności oraz chemii koordynacyjnej.



<https://orcid.org/0000-0002-1967-1395>

Dr Natasza Sprutta jest absolwentką Uniwersytetu Wrocławskiego (1996). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 2001 roku na Wydziale Chemii UWr za badania nad porfirynoidami zawierającymi tiofen, a promotorem jej pracy był prof. Lechosław Latos-Grażyński. Staż podoktorski odbyła w grupie profesora Alana Balcha na Uniwersytecie Kalifornijskim w Davis, pracując nad modelami degradacji hemu. Jest współautorką 21 artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Obecnie jest zatrudniona na stanowisku adiunkta na Uniwersytecie Wrocławskim, a centrum jej zainteresowań naukowych stanowią makrocykle z wbudowanym fragmentem azulenowym.



<https://orcid.org/0000-0003-3102-0592>

ABSTRACT

In 1990, a new research group was constituted in the Institute of Chemistry, University of Wrocław. The team led by D.Sc. Lechosław Latos-Grażyński focused on the synthesis of novel macrocycles from the porphyrin family and their coordination abilities. The article describes the origins, development, and 30 years of activity of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry Group.

Keywords: metalloporphyrin, porphyrin, pophyrinoid

Słowa kluczowe: metaloporfiryna, porfiryna, porfirynoid

WPROWADZENIE

Wśród polskich grup badawczych zajmujących się makrocyclami tetrapirolowymi Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn, działający od 1990 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, zajmuje miejsce szczególne. Jest rozpoznawalny w świecie naukowym przede wszystkim ze względu na osobę lidera, profesora Lechosława Latosa-Grażyńskiego, ale i z uwagi na znaczące osiągnięcia i poważny dorobek publikacyjny. Mimo wąskiej specjalizacji, którą mogłaby sugerować nazwa grupy, znaczenie uzyskanych wyników wykracza poza chemię porfiryn i ich kompleksów, stanowiąc istotny wkład w takie dziedziny, jak chemia organiczna (chemia pirolu, aromatyczność), koordynacyjna czy metaloorganiczna.

Mierzalnym osiągnięciem są na pewno artykuły naukowe. W ciągu 30 lat istnienia grupy można naliczyć blisko 380 publikacji, których współautorami byli jej członkowie. Współautorem większości z nich (237) jest prof. Latos-Grażyński, jednak niemal każda z pozostałych osób ma w swoim dorobku albo prace z okresu stażu zagranicznego, albo będące efektem współpracy z innymi grupami, albo też stanowiące efekt wykształcenia się własnej tematyki w obrębie grupy (przede wszystkim prof. Piotr Chmielewski, dr hab. Miłosz Pawlicki, prof. UWr, wcześniej prof. Marcin Stępień). Uwagę zwracają liczne artykuły w renomowanych czasopismach naukowych: *Angewandte Chemie International Edition* (40 publikacji [1-40], w tym kilka przeglądowych), *Journal of the American Chemical Society* (35 artykułów [41-75]), *Chemical Science* [76-78], *Nature Communications* [79], *Nature Catalysis* [80], oraz szereg w *Chemistry – A European Journal*, *Chemical Communications*, *Organic Letters*, *Journal of Organic Chemistry* czy *Inorganic Chemistry* – że wspomnimy jedynie te o najwyższych wartościach współczynników wpływu. Do prac oryginalnych należy dodać jeszcze dobrze cytowane przeglądy w *Chemical Reviews* (4 artykuły [81-84]), *Chemical Society Reviews* [85], *Accounts of Chemical Research* [86], *Coordination Chemistry Reviews* [87-90], *Chem* [91], a także kilka rozdziałów w książkach napisanych na zaproszenie [92-97]. Dorobek grupy uzupełniają trzy patenty [98-100], a także słownik chemiczny [101] i zbiór zadań [102].

Szereg artykułów doczekał się wielu cytowań (w tym 16 – więcej niż 100). Ponad 20 trafiło na okładki, dzięki temu, że redakcje uznały za warte wyróżnienia opisane badania, albo też graficzny sposób ich prezentacji [10,17,18,23,25,103-122]. Niektóre zauważone prace zostały zareklamowane w postaci tzw. highlights – artykułów, na przykład w „*Chemical&Engineering News*” czy „*Synfacts*” jako prace szczególnie warte przeczytania.

Członkowie grupy byli w różny sposób nagradzani (pomijamy tutaj prof. Grażyńskiego, któremu poświęcony jest osobny tekst). Regułą są wyróżnienia doktoratów, z których cztery otrzymały nagrodę ministra (Jacek Wojaczyński, Ewa Pacholska (Dudziak), Natasza Sprutta, Marcin Stępień), a kolejne – nagrodę Prezesa Rady Ministrów (Radomir Myśliborski), nagrodę Towarzystwa Popierania i Krzewienia

Nauk (Miłosz Pawlicki) oraz wyróżnienie Polskiego Towarzystwa Chemicznego (Anna Berlicka). Ministerialne stypendia dla wybitnych młodych naukowców trafiły do Marcina Stępnia, Bartosza Szyszko, Karoliny Hurej i Michała Białka. Doceniała członków grupy Fundacja na rzecz Nauki Polskiej. Zespołowa młodzież zdobywała (w odpowiednich latach) stypendia START (M. Stępień, B. Szyszko, K. Hurej, M. Białek). Marcin Stępień został również laureatem nagrody im. Włodzimierza Kołosa, przyznawanej przez Wydział III Nauk Ścisłych i Nauk o Ziemi Polskiej Akademii Nauk (2010). Były też wyróżnienia międzynarodowe, stypendium Marie-Curie (2007-2009) i nagroda Thieme Chemistry Journals (w 2020 roku) dla Miłosza Pawlickiego.

Długą tradycję mają też stypendia dla doktorantów i studentów (począwszy od Aleksandry Wysłouch, jeszcze przed formalnym powstaniem grupy, po Wojciecha Stawskiego i Witolda Walkowiaka), a także nagrody za prezentacje podczas sesji posterowych. Na uwagę zasługują także kolejne granty, zdobywane już nie tylko przez lidera grupy, ale także poszczególnych członków zespołu (NCN OPUS, SONATA, SONATA BIS, PRELUDIUM), dzięki którym coraz bardziej rozbudowywana jest infrastruktura badawcza. Warto wspomnieć też o pełnionych funkcjach na Wydziale Chemii: dr Bartosz Szyszko jest w kadencji 2020-24 prodziekanem ds. ogólnych, kieruje też Pracownią Zaawansowanych Metod Syntezy, prof. Piotr Chmielewski był p.o. kierownika Zakładu Chemii i Ochrony Środowiska (2009-2012), od 2019 roku jest redaktorem naczelnym „Wiadomości Chemicznych”. Można więc stwierdzić, że po 30 latach istnienia porfirynewa grupa ugruntowała swoją silną pozycję na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ale także poza murami uczelni.

1. GENEZA

Niektórzy twierdzą, że w gmachu Instytutu Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego wszystko lub prawie wszystko wzięło początek od profesor Bogusławy Jeżowskiej-Trzebiatowskiej (sam budynek zresztą też). Jest w tym sporo racji – to głównie ona organizowała od podstaw pracę Instytutu i stworzyła wrocławską szkołę chemii koordynacyjnej, z której wywodzi się większość obecnych pracowników Wydziału Chemii. Miała niewątpliwą charyzmę i umiejętność gromadzenia wokół siebie grona zdolnych współpracowników, którzy zdobywali solidne wykształcenie, przede wszystkim w zakresie chemii koordynacyjnej oraz – w znacznym stopniu dzięki własnej determinacji – doskonale opanowali różnorodne techniki badawcze. Mieli też możliwość uczestniczenia w międzynarodowych konferencjach naukowych, wyjeżdżali na zagraniczne staże do dobrych ośrodków. To w zespole kierowanym przez prof. Trzebiatowską pierwsze szlify zdobywali przyszły lider grupy porfirynewej, prof. Lechosław Latos-Grażyński (doktorat obroniony w 1978 roku) i jej późniejsi członkowie: dr Ludmiła Szerenberg (1978), prof. Stanisław Wołowiec (1982) oraz prof. Piotr Chmielewski (1985). Z kolei dr Krystyna Rachlewicz pracę doktorską wykonywała

pod kierunkiem prof. Stanisława Wajdy, który był jednym z pierwszych doktorantów prof. Jeżowskiej-Trzebiatowskiej.

W obrębie bardzo dużego zespołu prof. Trzebiatowskiej (mimo przejścia na emeryturę w 1979 roku kierowała nim jeszcze do 1991 roku) wyodrębniły się różne nurty badawcze, które dały początek mniejszym grupom, tworzonym stopniowo, w miarę uzyskiwania statusu samodzielnych pracowników naukowych przez ich liderów. Jednym z nich stał się powstały w roku 1990 Zespół Chemii Metaloporfiryn. Oczywiście tematyka porfiryńska pojawiła się w publikacjach L. Latosa-Grażyńskiego znacznie wcześniej, na początku lat 80, stała się też głównym nurtem jego habilitacji (1986). Jak do tego doszło?

Już w czasie studiów w Instytucie Chemii przyszły lider grupy porfiryńskiej zainteresował się stosunkowo nowym (i praktycznie nieznanym jeszcze w Polsce) zastosowaniem techniki magnetycznego rezonansu jądrowego dla związków paramagnetycznych. Nawet dziś jeśli w typowych akademickich kursach NMR i podręcznikach wspomina się o możliwości badania takich układów, to ogranicza się to do kompleksów lantanowców stosowanych jako odczynniki przesunięcia chemicznego. L. Latos-Grażyński wykorzystywał tę technikę w badaniach kompleksów metali z glutationem (praca magisterska, 1974) i kwasami poliaminooctowymi (praca doktorska obroniona w 1978 roku). Nic więc dziwnego, że poszukując miejsca swojego stażu zagranicznego kierował się możliwością dalszego odkrywania potencjału, jaki niesie w sobie NMR paramagnetyków. Gerd N. La Mar był w tej branży bez wątpienia jednym z czołowych ekspertów na świecie, a obiektem jego badań były kompleksy żelaza z porfirydami oraz hemoproteiny.

Podczas stażu na Uniwersytecie Kalifornijskim w Davis (1979-81) L. Latos-Grażyński współpracował z G. La Marem oraz Alanem L. Balchem, prowadząc badania głównie nad wysokoutlenionymi formami żelazoporfiryn [123-126]. Prof. Grażyński przyjeżdżał do Davis jeszcze kilkakrotnie, później również odwiedzali ten ośrodek inni członkowie wrocławskiego zespołu. Stopniowo na polski grunt udało się przeszczepić nie tylko porfiryńską tematykę, ale także pewne elementy podejścia do uprawiania nauki.

Publikacje prezentujące wyniki badań prowadzonych podczas stażu zaczęły ukazywać się od 1981 roku, a od 1985 roku – również porfiryńskie prace z wrocławską afiliacją [127-128]. L. Latos-Grażyński z kolejnymi studentami: Andrzejem Małkiem, Aleksandrą Wysłouch, Jerzym Lisowskim rozpoczęli pracę nad reaktywnością rodników π -kationowych żelazoporfiryn, kompleksami żelazowymi *N*-metylowanych porfiryń oraz syntezą i chemią koordynacyjną 21-tiaporfiryń, współpracując w ich pełnej charakterystyce ze specjalistami z zakresu elektrochemii (Maria Grzeszczuk), spektroskopii Mössbauera (Krzysztof Drabent),

spektroskopii EPR (Piotr Chmielewski), krystalografii (Tadeusz Bartczak z Politechniki Łódzkiej) [129-138]. Warunki były niespecjalnie sprzyjające – początkowo stan wojenny, kryzys gospodarczy i niedostępność odczynników, papieru do drukarki, brak dostępu do zagranicznych czasopism wyzwały czasem konieczność radzenia sobie na własną rękę (np. samodzielnego otrzymywania prekursorów do syntez). Ograniczony był też dostęp do wydziałowej aparatury badawczej, pomiary wykonywane były przez operatorów w określonych godzinach. Mimo tych trudności w początkowym okresie działania nieformalnej jeszcze grupy udało się uzyskać szereg wartościowych, samodzielnych (tzn. bez udziału współpracowników z zagranicy) wyników. Stopniowo też badania nad chemią porfiryn rozpoczynali kolejni współpracownicy: dr Krystyna Rachlewicz (kompleksy rutenu, rodniki π -kationowe żelazoporfiryn) [139-141] oraz studenci, Ewa Pacholska i Jacek Wojaczyński (β -podstawione tetraaryloporfiryny) [142].

2. PIERWSZE LATA

W skład utworzonego w 1990 roku Zespołu Chemii Metaloporfiryn weszli poza L. Latos-Grażyńskim dr Krystyna Rachlewicz, dr Piotr Chmielewski i mgr Jerzy Lisowski (po obronie doktoratu w 1991 roku przeszedł do grupy prof. Adama Jezierskiego), niebawem dołączyli dr Ludmiła Szterenberga i dr Stanisław Wołowicz oraz świeżo upieczeni magistrowie, Ewa Pacholska (później Dudziak) i Jacek Wojaczyński (1993). Bazę lokalową stanowiły początkowo dwa, potem trzy pomieszczenia biurowo-laboratoryjne, każde z jednym, dość wysłużonym wyciągiem. Nieco później udało się pozyskać jeszcze dwa pokoje biurowe, jeden stanowił gabinet szefa grupy, w drugim, mniejszym, pracowała dr Ludmiła Szterenberga, której specjalnością były obliczenia kwantowo-mechaniczne. Pomieszczenia te znajdowały się na 4 i 5 poziomie wysokiego budynku Instytutu Chemii. Grupa dysponowała własnym spektrofotometrem, co pozwalało na wstępną kontrolę przeprowadzonych syntez. Ważnym wydarzeniem było uruchomienie w Instytucie Chemii w 1992 roku nowego spektrometru NMR o częstotliwości 300 MHz, z którego po przeszkoleniu mogli korzystać członkowie zespołu. To już był sprzęt nowszej generacji, przyjaźniejszy w obsłudze, a wyniki pomiarów można było opracowywać korzystając z własnych komputerów. Technika NMR była i jest do dnia dzisiejszego podstawowym narzędziem analitycznym stosowanym w zespole do charakterystyki otrzymywanych połączeń. Warto wspomnieć jeszcze o kupionej pod koniec lat 90. komorze rękawicowej, umożliwiającej pracę ze związkami (na początku głównie żelazoporfirynami) wrażliwymi na działanie tlenu lub wody.

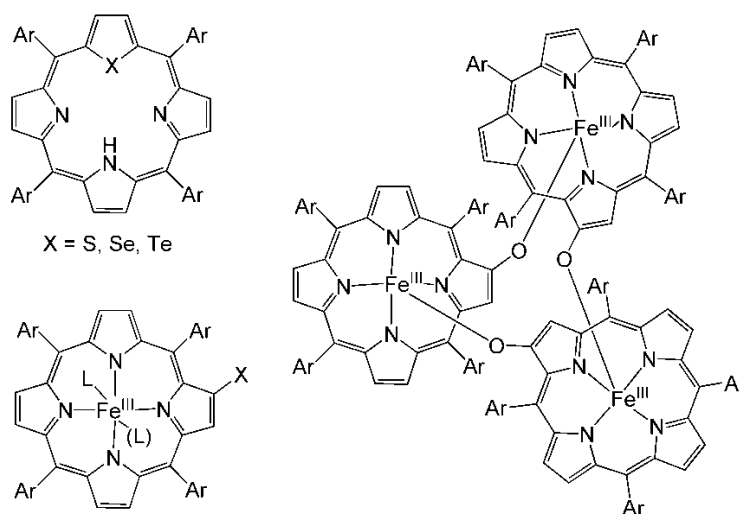


Fotografia 1. Zdjęcie przedstawiające Zespół Chemii Metaloporfiryn w 1997 roku. Pierwszy rząd ławek, od prawej: mgr Natasza Sprutta, mgr Ewa Pacholska, mgr Jacek Wojaczyński; drugi rząd ławek: dr Piotr Chmielewski, dr Stanisław Wołowiec, dr Krystyna Rachlewicz, Małgorzata Kołodziejczyk (magistrantka); trzeci rząd: dr Ludmiła Szterenber, prof. Lechosław Latos-Grażyński

Photo 1. A photograph showing Metalloporphyrin Chemistry group in 1997. First row (right to left): M.Sc. Natasza Sprutta, M.Sc. Ewa Pacholska, M.Sc. Jacek Wojaczyński; second row: Dr. Piotr Chmielewski, Dr. Stanisław Wołowiec, Dr. Krystyna Rachlewicz, Małgorzata Kołodziejczyk (M.Sc. student); third row: Dr. Ludmiła Szterenber, Prof. Lechosław Latos-Grażyński

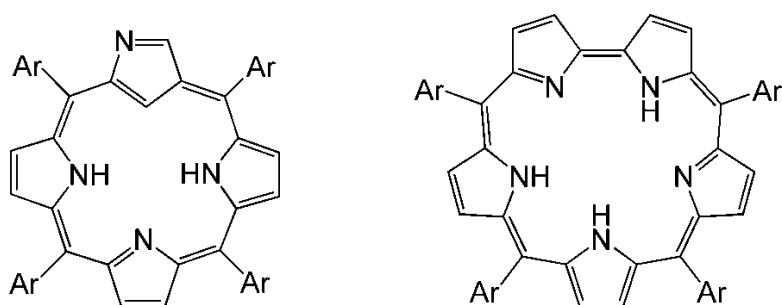
Tematyka badawcza koncentrowała się początkowo wokół trzech głównych obszarów: syntezy i chemii koordynacyjnej heteroporfiryn – tia-, a następnie seleno- i telluraporfiryny (P. Chmielewski, E. Pacholska, Rys. 1) [2,143-145], struktury elektronowej modyfikowanych żelazoporfiryn (K. Rachlewicz, S. Wołowiec, J. Wojaczyński, Rys. 1) [142,146-149] i – w ramach kontynuacji współpracy z grupą prof. Balcha – procesów degradacji hemu (L. Latos-Grażyński, J. Wojaczyński) [45-48,50-52,54-56,59,150-155]. Przełomem, który wywarł przemożny wpływ na dalsze losy zespołu, było odkrycie powstawania w znanym od lat procesie syntezy tetraaryloporfiryny z pirolu i aldehydu aromatycznego (synteza Rothemunda) dodatkowych produktów, wcześniej być może obserwowanych, ale nigdy niezidentyfikowanych i niescharakteryzowanych. Przede wszystkim był to izomer regularnej, symetrycznej tetraaryloporfiryny, różniący się od niej orientacją jednej z podjednostek pirolowych, skierowanej atomem azotu na zewnątrz makropierścienia i lokującej we wnęce koordynacyjnej atom węgla [1]. Związek ten, nazwany odwróconą porfiryńą (Rys. 2), wykazuje szereg właściwości zupełnie odmiennych, wynikających z obniżonej symetrii (prochiralność), obecności reaktywnego fragmentu na obrzeżu pierścienia oraz zdolności do tworzenia związków metaloorganicznych. Drugim ważnym wyizolowanym produktem była tetraaryloszafiryńa (Rys. 2), która z kolei okazała się szczególnie interesująca ze

względu na możliwość zmian konformacyjnych (P. Chmielewski, K. Rachlewicz i Natasza Sprutta, która zajęła się też szafirynami w ramach pracy doktorskiej) [156-159]. Stopniowo punkt ciężkości działalności grupy zaczął przesuwać się w stronę syntezy nowych makrocykli, czego odzwierciedleniem była zmiana nazwy na Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn (oznaczony symbolem ZN-6, a następnie ZB-6).



Rysunek 1. Na górze po lewej: 21-tia-5,10,15,20-tetraaryloporfiryra i jej selenowy oraz tellurowy analog [2,143-145], poniżej kompleks żelaza(III) z 2-podstawioną tetraaryloporfiryra [142], po prawej trimeryczny kompleks 2-oksytetraaryloporfiryry [146]

Figure 1. Top left: 21-thia-5,10,15,20-tetraarylporphyrin and its selenium and tellurium analogs [2,143-145], below iron(III) complex of 2-substituted tetraarylporphyrin [142], and on the right a trimeric iron(III) 2-oxytetraarylporphyrin [146]



Rysunek 2. 2-Aza-21-karba-5,10,15,20-tetraaryloporfiryra, nazywana „odwróconą porfiryra” [1] oraz 5,10,15,20-tetraaryloszafiryna [156]

Figure 2. 2-Aza-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrin („inverted” or „N-confused” porphyrin) [1] and 5,10,15,20-tetraarylsapphyrin [156]

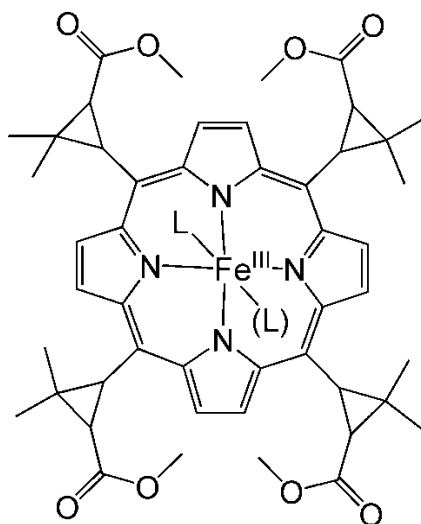
Publikacja [1] dotycząca syntezy nowego izomeru porfiryry (dziś już ma blisko 500 cytowań niezależnych), której autorami byli P. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz i Tadeusz Głowiak (krystalograf) ukazała się w *Angewandte Chemie* w kwietniu 1994 roku równoległe z doniesieniem zespołu japońskiego kierowanego przez Hiroyukiego Furutę opublikowanym w *J. Am. Chem. Soc.* [160]. Warto jednak zauważyć, że poster opisujący odkrycie nowego makrocyklu przez grupę wrocławską (jeszcze pod nazwą „polska porfiryryna”) został zaprezentowany niemal rok wcześniej podczas 12th Summer School on Coordination Chemistry (Karpacz, 6-12 czerwca 1993 r.).

Udział w międzynarodowych konferencjach naukowych był świetną okazją do zaprezentowania swoich osiągnięć i dyskusji na ich temat z uznanymi autorytetami, a także wysłuchania ciekawych wykładów i obejrzenia prezentacji osób z różnych ośrodków. Początkowo członkowie zespołu uczestniczyli przede wszystkim w sympozjach z zakresu chemii koordynacyjnej organizowanych przez Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (kolejne Letnie Szkoły Chemii Koordynacyjnej, głównymi organizatorami byli profesorowie Józef J. Ziółkowski i Piotr Sobota) oraz bionieorganicznej (grupa profesora Henryka Kozłowskiego), odbywających się w Karpaczu lub Polanicy-Zdroju. Ważnym wydarzeniem było 3rd Symposium on Inorganic Biochemistry and Molecular Biophysics połączone z 6th International Scientific School of Biological Macromolecules (Karpacz, 15-21.09.1991). Prof. L. Grażyński jako członek komitetu organizacyjnego zaprosił do udziału w nim grupę znanych specjalistów z zakresu chemii porfiryry – wykłady wygłosili między innymi Alan Balch, Johann Buchler, Silvia Licocchia, Jean-Claude Marchon, Bernard Meunier, Michel Momenteau, Leonard Proniewicz, Mark Renner, Gerard Simonneaux, Andrew Thomson. Członkowie Zespołu Chemii Metaloporfiryry (L. Latos-Grażyński, P. Chmielewski, J. Lisowski, K. Rachlewicz) byli współautorami badań przedstawionych na pięciu posterach z tematyki porfiryrynowej; zespołowa młodzież chłonęła konferencyjną atmosferę, pomagając też w organizacji i przeprowadzeniu sesji. Z czasem znalazły się fundusze na wyjazdy zagraniczne, na konferencje o tematyce bionieorganicznej (ICBIC, EUROBIC) i koordynacyjnej (ICCC).

Kontakty międzynarodowe nie ograniczały się do grupy prof. A. Balcha z Davis. Nawiązana została współpraca z zespołem Jeana-Claude’a Marchona z Centrum Badań Jądrowych w Grenoble, w ramach której możliwe były krótkie wizyty przedstawicieli obu grup na obu uczelniach oraz prowadzenie badań nad nietypowymi stanami elektronowymi jonu żelaza w kompleksach z tetraalkiloporfiryrynymi, również zawierającymi chiralne podstawniki (chiroporfiryryny; S. Wołowicz, J. Wojaczyński, Rys. 3) [161-164]. Ponadto prowadzone były zapoczątkowane już wcześniej badania struktury geoporfiryryry we

współpracy z dr. Franciszkiem Czechowskim z Politechniki Wrocławskiej (S. Wołowiec) [165,166] oraz nad wykorzystaniem makrocykli porfiryńowych w terapii fotodynamicznej (dr Piotr Ziółkowski z Akademii Medycznej we Wrocławiu – P. Chmielewski, E. Pacholska) [167-170].

Znaczenie wyników uzyskiwanych przez porfiryńową grupę, kolejne publikacje w uznanych periodykach, wzrastająca liczba cytowań (był to okres, kiedy zaczęto w Polsce dostrzegać wagę wskaźników bibliometrycznych) były zauważane przez środowisko naukowe, czego przejawem były nagrody ministra i, przede wszystkim, wyróżnienie kierownika zespołu w 1998 roku Nagrodą Fundacji Na Rzecz Nauki Polskiej (tzw. „polski Nobel”).



Rysunek 3. Kompleks żelaza(III) z chiroporfiryną [161,163,164]

Figure 3. Iron(III) chirophthalocyanine [161,163,164]

3. W XXI WIEKU

Osiągane wyniki przyciągały kolejnych studentów i doktorantów. Prowadzenie przez członków zespołu zajęć z Podstaw chemii na I roku studiów, a także praca dr L. Szterenberga we wrocławskim XIV Liceum Ogólnokształcącym ułatwiały nawiązywanie kontaktów z uzdolnionymi kandydatami, nierzadko laureatami Olimpiady Chemicznej (przez grupę przewinęło się kilkunastu „Czternastkowiczów”). Z kolei od 2002 roku, w którym prof. Latos-Grażyński przejął kierownictwo Zakładu Chemii Organicznej, większa część pracowników

zespołu zaczęła prowadzić zajęcia w tym zakładzie, ze studentami z wyższych lat. Wyniósłszy pozytywne doświadczenie z tych ćwiczeń, zgłaszali się kolejni magistranci chętni do realizacji interesujących, ambitnych tematów i gotowi spędzać sporo czasu w laboratorium, przede wszystkim na chromatograficznym rozdzielaniu produktów syntez. Dość często efektem końcowym był nie tylko dyplom, ale także wynik, który trafiał do publikacji naukowej, której student był współautorem. Większość późniejszych doktorantów wykonywała już prace magisterskie w grupie porfirykowej, stopniowo wdrażając się do pracy z makrocyclami, ale byli też tacy, którzy przyszli z innych zespołów z Wydziału Chemii UWr, a nawet z innych uczelni. Ogółem w latach 1991-2020 dziewiętnaście osób obroniło prace doktorskie, blisko 80 – magisterskie i kilkadziesiąt – licencjackie. Habilitowali się kolejno doktorzy: Piotr Chmielewski (1997), Stanisław Wołowicz (1998), Marcin Stępień (2010), Ewa Dudziak (2014), Miłosz Pawlicki (2016), Jacek Wojaczyński (2017) i Bartosz Szyszko (2021). P. Chmielewski uzyskał tytuł profesorski w 2005 roku, S. Wołowicz – w 2004 roku (już pracując na Politechnice Rzeszowskiej, dokąd przeniósł się w 1999 roku). M. Stępień w 2015 roku utworzył własny Zespół Syntezy Organicznej, a w 2017 odebrał nominację profesorską (nadal jednak współpracuje z członkami grupy porfirykowej, głównie z prof. P. Chmielewskim). W międzyczasie na emeryturę odeszły dr Krystyna Rachlewicz (2009) i dr Ludmiła Szterenberga (2016). W 30 lat po utworzeniu ZB-6, w 2020 roku, w jego skład wchodziło: prof. Lechosław Latos-Grażyński, prof. Piotr Chmielewski, dr hab. Ewa Dudziak, dr hab. Miłosz Pawlicki, prof. UWr, dr hab. Jacek Wojaczyński, dr Anna Berlicka, dr inż. Michał Białek, dr Karolina Hurej, dr Kamil Kupietz, dr Natasza Sprutta, dr Bartosz Szyszko oraz doktoranci i studenci.

Jak widać, zespół znacząco zwiększył liczebność w porównaniu z początkiem lat 90., co oczywiście wymagało również istotnego poszerzenia bazy lokalowej. Pierwszym krokiem było zagospodarowanie już w 1999 roku pomieszczeń w niskim (laboratoryjnym) budynku Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, które uprzednio zajmowała studencka Pracownia Chemii Nieorganicznej. Zajęli się tym nowi doktoranci, a także część starszej kadry, która prowadziła tam pracę laboratoryjną. Zaletą nowej lokalizacji było kilka sprawnie działających dygestoriów, pewną wadą – szczupłość przestrzeni biurowej oraz oddalenie od pozostałych pokoi, w tym gabinetu szefa. Pożar, który miał miejsce 7 grudnia 2004 roku na wyższych kondygnacjach wysokiego budynku Wydziału Chemii, wyłączył z użytkowania nie tylko dwa piętra objęte bezpośrednio skutkami działania ognia i dymu: niższe kondygnacje zostały pozbawione sprawnej instalacji wyciągowej.



Fotografia 2. Zespół Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn w 2008 roku. Klęczą (od prawej do lewej): mgr Marta Siczek, dr Ewa Dudziak, Stanisław Maćkowiak (magistrant); stoją od prawej: dr Marcin Stępień, mgr Elżbieta Nojman, mgr Janusz Skonieczny, mgr Anna Młodzianowska, mgr Monika Olchówka, mgr Irena Simkowa, dr Anna Berlicka, dr Ludmiła Szterenber, prof. Lechosław Latos-Grażyński, dr Krystyna Rachlewicz, prof. Piotr Chmielewski, dr Natasza Sprutta, mgr Norbert Grzegorzek, dr Jacek Wojaczyński

Photo 2. Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry Group in 2008. Kneeling (right to left): M.Sc. Marta Siczek, Dr. Ewa Dudziak, Stanisław Maćkowiak (M.Sc. student); standing right to left: Dr. Marcin Stępień, M.Sc. Elżbieta Nojman, M.Sc. Janusz Skonieczny, M.Sc. Anna Młodzianowska, M.Sc. Monika Olchówka, M.Sc. Irena Simkowa, Dr. Anna Berlicka, Dr. Ludmiła Szterenber, Prof. Lechosław Latos-Grażyński, Dr. Krystyna Rachlewicz, Prof. Piotr Chmielewski, Dr. Natasza Sprutta, M.Sc. Norbert Grzegorzek, Dr. Jacek Wojaczyński

Spowodowało to konieczność przeniesienia całości działalności laboratoryjnej Zespołu do pomieszczeń w budynku niskim. Z czasem udało się pozyskać dodatkowe, przyległe pracownie, z wyciągami i stołami laboratoryjnymi, na których wkrótce pojawiły się kolejne sprzęty: nowe wyparki rotacyjne wyposażone w systemy kontroli próżni, destylatorki, cyrkulatory z zamkniętym obiegiem wody chłodzącej, wysokosprawny chromatograf cieczowy, spektrofotometry, zestaw elektrochemiczny. Część przestrzeni laboratoryjnej zajął zestaw do oczyszczania rozpuszczalników (SPS). Poprawił się dostęp do najważniejszych metod analitycznych. W 1996 roku na Wydziale Chemii uruchomione zostało Laboratorium Spektrometrii Mas, dzięki czemu nie było już konieczne wysyłanie próbek do innych pracowni MS. Od 2000 roku działał nowy spektrometr NMR o częstości podstawowej 500 MHz, z którego przeszkoleni członkowie grupy

(czyli prawie wszyscy) mogli korzystać w ramach zarezerwowanego czasu. W 2008 roku, przy znaczącym wkładzie L. Latosa-Grażyńskiego, P. Chmielewskiego, a także dr. Janusza Skoniecznego i dr. Marcina Stępnia uruchomiony został trzeci spektrometr NMR (600 MHz), a równolegle wprowadzony został automatyczny system pomiarów na „pięćsetce”, co okazało się znacznym ułatwieniem bieżącej kontroli efektów syntezy i chromatograficznych rozdzielów. Dziś już praktycznie wszyscy w grupie, łącznie ze studentami pierwszego i drugiego stopnia, po krótkim przeszkoleniu przygotowują próbki i wykonują (a właściwie programują) rutynowe pomiary. Warto dodać, że wspomniany dr. Janusz Skonieczny był kierownikiem Wydziałowego Laboratorium NMR, a dziś kieruje analogiczną pracownią w Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii (PORT), natomiast kolejni doktoranci z Zespołu Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn pełnili lub nadal pełnią dodatkowo rolę operatorów wydziałowych w Pracowni Rentgenografii Strukturalnej. Skrócił on czas pomiarów i umożliwił badania mniejszych monokryształów. Przy tym szereg członków grupy opanowało rozwiązywanie struktur rentgenowskich.

Kolejna duża zmiana w działalności grupy nastąpiła w 2013 roku, kiedy to Zespół, już w całości, przeprowadził się do zupełnie nowych laboratoriów i zlokalizowanych w ich pobliżu pokoi biurowych w części łączącej budynek Wydziału Chemii z nowym gmachem Wydziału Biotechnologii. Komfort pracy znacznie się poprawił, a zdobywane granty wzbogaciły bazę sprzętową: warto wymienić na przykład nowe spektrofotometry, spektrofluorymetr, spektrometr CD, wysokosprawne chromatografy cieczowe z chiralnymi kolumnami, 4 chromatografy typu flash czy nową komorę do pracy w atmosferze obojętnej.

Pełny opis tematyki prowadzonych badań wykracza poza ramy niniejszego artykułu, jednak warto wymienić najważniejsze nurty, jakie można wyodrębnić w działalności naukowej zespołu. Chemia odwróconej porfiryny okazała się niezwykle bogata, szczególnie ze względu na reaktywność odwróconego pierścienia pirolowego. Eksploracją tych zagadnień zajmuje się z powodzeniem prof. Piotr Chmielewski oraz jego kolejni młodzi współpracownicy – doktoranci (Izabela Schmidt, Marta Siczek, Justyna Maciołek, Sebastian Koniarz, Oskar Smaga) i studenci. Otrzymali oni szereg interesujących połączeń monomerycznych, a zwłaszcza oligomerycznych o nietypowych właściwościach redokсовых oraz szczególnej stereochemii (Rys. 4) [5,7,11,14,171-186]. Inne aspekty reaktywności odwróconej porfiryny (tzw. fuzja, również obserwowana dla krzemu przez J. Skoniecznego [187]) wywołanej insercją boru (Rys. 5) lub fosforu stanowiły przedmiot badań Anny Młodzianowskiej, doktorantki L. Latosa-Grażyńskiego [188-189]. Szereg nowych połączeń na drodze aminowania lub fosforylowania tego izomeru porfiryny oraz karbaporfolaktonu (Rys. 5) oraz ich kompleksów srebra(III)

otrzymał współpracujący z L. Grażyńskim i M. Pawlickim Norbert Grzegorzek [64,106,190,191].

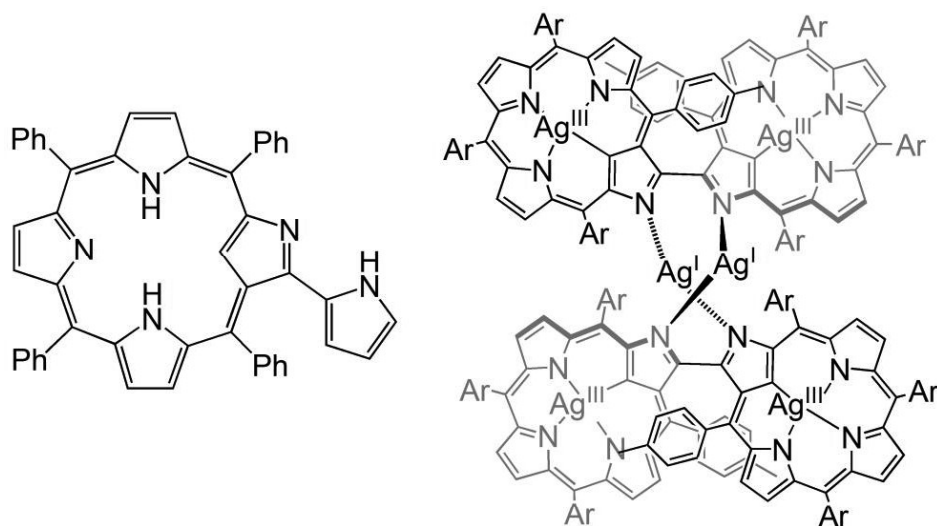


Fotografia 3. ZB-6 w 2017 roku. Od prawej: dr Karolina Hurej, mgr inż. Krzysztof Bartkowski, dr hab. Miłosz Pawlicki, mgr Marco Farinone, mgr Kamil Kupietz, mgr inż. Karolina Urbańska, dr Michał Białek, mgr Agnieszka Hassa, mgr Mateusz Garbicz, mgr Aneta Idec, dr hab. Jacek Wojaczyński, prof. Piotr Chmielewski, dr hab. Ewa Dudziak, prof. Lechosław Latos-Grażyński, dr Natasza Sprutta, dr Bartosz Szyszko, mgr Grzegorz Vetter, dr Anna Berlicka, dr Jan Klajn

Photo 3. ZB-6 in 2017. Right to left: Dr. Karolina Hurej, M.Sc.Eng. Krzysztof Bartkowski, D.Sc. Miłosz Pawlicki, M.Sc. Marco Farinone, M.Sc. Kamil Kupietz, M.Sc.Eng. Karolina Urbańska, Dr. Michał Białek, M.Sc. Agnieszka Hassa, M.Sc. Mateusz Garbicz, M.Sc. Aneta Idec, D. Sc. Jacek Wojaczyński, Prof. Piotr Chmielewski, D.Sc. Ewa Dudziak, Prof. Lechosław Latos-Grażyński, Dr. Natasza Sprutta, Dr. Bartosz Szyszko, M.Sc. Grzegorz Vetter, Dr. Anna Berlicka, Dr. Jan Klajn

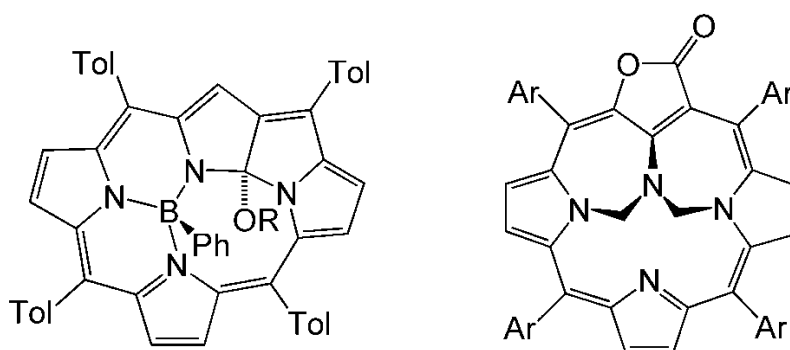
Wspomniany Miłosz Pawlicki, który pracę magisterską wykonywał w Zespole Stereochemii Peptydów i Białek, swoją porfiryńową przygodę rozpoczął od makrocykli zawierających motyw furanowy: oksaporfiryńy, dioksakorolu. Wykazał, że podobnie jak pirol, również furan może zostać wbudowany w makrocykl heteroatomem na zewnątrz (oksakarbaporfiryńy, Rys. 6), badał chemię koordynacyjną otrzymanych układów (kompleksy żelaza, miedzi, niklu, srebra, cynku i kadmu) [192-196]. Zaobserwował przegrupowanie Achmatowicza w dioksaporfiryńie, w wyniku którego powstawał makrocykl zawierający fragment 3-piranonowy [19]. W dalszych badaniach skoncentrował się na oksatrifiryńach, należących do grupy makrocykli aromatycznych o zmniejszonym obwodzie i wnęce koordynacyjnej, dających się zredukować do układu antyaromatycznego (Rys. 6) [24,197,198]. W tym okresie jego współpracownikami byli między innymi przyszli doktoranci ZB-6, Karolina Hurej, Aneta Kędzia (Idec); kolejni z tego grona, Mateusz Garbicz, a następnie Krzysztof Bartkowski uczestniczyli w syntezie

oksatrifiryn z wbudowanym fragmentem *orto*-fenylenowym lub benzo[b]heterocyklicznym, co otworzyło drogę do zmiany ścieżki delokalizacji elektronów π i aromaticzności makrocyklicznej na lokalną [26,199].



Rysunek 4. 2-Aza-3-(2'-pirolilo)-5,10,15,20-tetrafenylo-21-karbaporfiryna [172] i oligomer zawierający dwie podjednostki 3,3'-bis(2-aza-21-karba-5,10,15,20-tetraaryloporfiryny srebra(III)) połączone jonami Ag(I) [7]

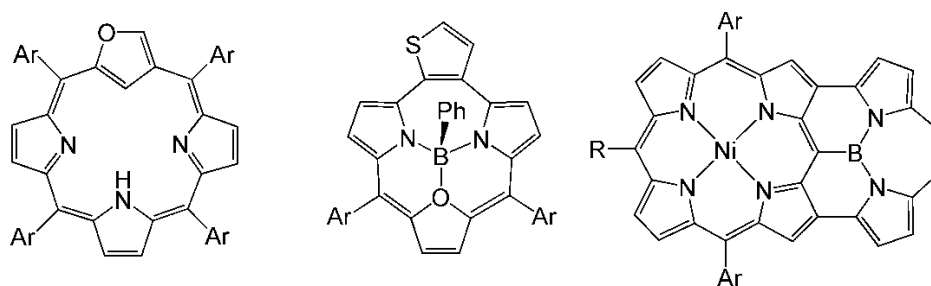
Figure 4. 2-Aza-3-(2'-pyrrolyl)-5,10,15,20-tetraphenyl-21-carbaporphyrin [172] and oligomeric assembly containing two 3,3'-bis(silver(III) 2-aza-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrin) subunits bridged with Ag(I) ions [7]



Rysunek 5. Kompleks boru *N*-skondensowanej porfiryny [188] i produkt aminowania karbaporfolaktonu [190]

Figure 5. Boron complex of *N*-fused porphyrin [188], and a product of amination of carbaporpholactone [190]

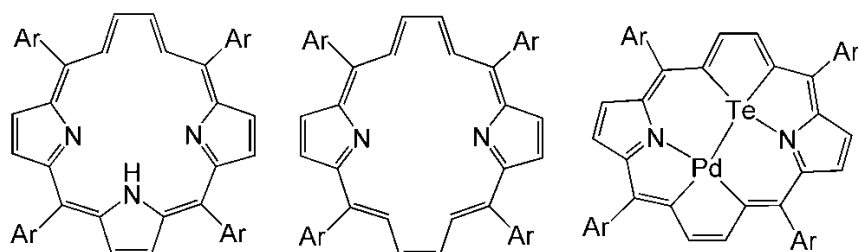
Ukształtowała się też nowa tematyka, dotycząca makrocykli hybrydowych (Rys. 6), koniugatów porfiryn i aminokwasów oraz opartych na porfirynach i BODIPY układów służących jako nowe sensory do rozpoznania pochodnych aminokwasowych (Karolina Urbańska, Marco Farinone) [199-201]. W efekcie z Zespołu Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn wyodrębniła się samodzielna grupa badawcza, która już rozpoczęła działalność na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.



Rysunek 6. Od lewej: 2-oksa-21-karba-5,10,15,20-tetraaryloporfiryra [195], kompleks boru z oksatripiryną (2.1.1) zawierającą skondensowany pierścień tiofenowy [24] i kompleks hybrydowego makrocyklu stanowiącego połączenie trifiryry(2.1.1) z tetrafiryryną(1.1.1.1) [38]

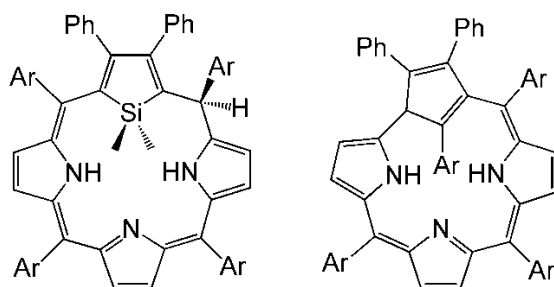
Figure 6. Left to right: 2-oxa-21-carba-5,10,15,20-tetraarylporphyrin, boron complex of thiophene-fused oxatriphyrin(2.1.1) [24], and complex of triphyrin(2.1.1) - tetraphyrin(1.1.1.1) hybrid [38]

Kontynuacja prac dotyczących heteroporfiryn, prowadzona przez Ewę Pacholską (od 2005 roku publikuje pod nazwiskiem Pacholska-Dudziak) oraz Nataszę Spruttę [159,202] doprowadziła do otrzymania pochodnych zawierających odwrócony pierścień pirolowy. Ważnym odkryciem pierwszej z badaczek była obserwacja przekształceń telluraporfiryry, w szczególności możliwość usunięcia atomu telluru z utworzeniem makrocyklu zawierającego 3 pierścienie pirolowe i fragment butadienowy, nazwanego wakataporfiryryną (Rys. 7) [203]. Zmienności konformacyjnej tego związku (a także diwakataporfiryryny, Rys. 7) i jego chemii koordynacyjnej poświęcona była seria publikacji, stanowiąca podstawę habilitacji [63,204-207]. Warto też podkreślić otrzymanie przez E. Dudziak innych produktów usunięcia telluru, tym razem z utworzeniem metalocykli zawierających pallad lub platynę (badania we współpracy m.in. z doktorantami Grzegorzem Vetterem i Pauliną Krzyszowską, Rys. 7) [23,207].



Rysunek 7. Od lewej: wakataporfiryne [203], diwakataporfiryne [206] i palladatelluraporfiryne [23]
 Figure 7. Left to right: vacataporphyrin [203], divacataporphyrin [206], and palladatelluraporphyrin [23]

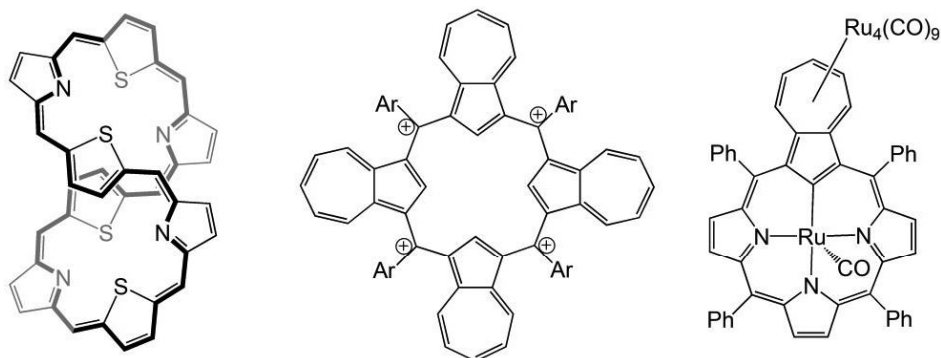
W nurcie heteroporfirynowym mieściły się też próby otrzymania silaporfiryne prowadzone przez Janusza Skoniecznego, uwieńczone syntezą kilku makrocykli zawierających jednostkę silolową: 21-silafloryny, której utlenianie i metalacja prowadziły do przekształcenia w karbakorol (Rys. 8), a także pochodnej heksafiryne zawierającej dwa atomy krzemu w cząsteczce [208,209].



Rysunek 8. Silafloryna i karbakorol powstały w wyniku jej utleniania [209]
 Figure 8. Silaphlorin and carbacorrole resulting from its oxidation [209]

Natasza Sprutta w ramach pracy doktorskiej otrzymywała i charakteryzowała odwrócone tiaporfiryne, ditaszafiryne, a także jeszcze większe makrocykle, przyjmujące konformacje w kształcie ósemki – tetratiooktafiryne (Rys. 9) [210]. Później skoncentrowała się na syntezie porfiryne, a głównie ich nieutlenionych prekursorów – porfirylogenów, zawierających wbudowane w miejsce pirolu od jednej do czterech jednostek azulenowych (Rys. 9) [13,60,60,210-213]. Makrocykle te wykazywały interesujące właściwości redoksowe, na przykład możliwość przekształcenia w tetra-, tri- i dikarbokationy. Okazały się też platformą do eksploracji nietypowej chemii koordynacyjnej, badanej przez Michała Białka [109,114,116,119,214-216]. Zaobserwował on między innymi kontrakcję pierścienia 7- do 6-członowego wywołaną insercją palladu(II) do tiaazuliporfiryne. Otrzymał też układy, w których do podjednostek karbocyklicznych przyłączone

były klastery rutenowe (Rys. 9). Analogiczne kompleksy tworzyły też azuliporfirynogeny, np. makrocykle zawierające dwie podjednostki azulenowe, tiofen i *para*-fenylen (N. Sprutta, Agnieszka Hassa, M. Białek) [116].

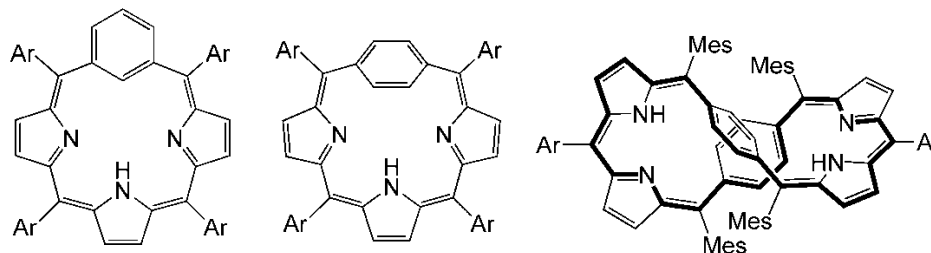


Rysunek 9. Od lewej: tetrataioктафиринa o geometrii ósemki (pominięto podstawniki aryłowe) [210], tetrakation tetraazuliporfiryny [13] oraz kompleks rutenowy azuliporfiryny zawierający klastery rutenowe [214]

Figure 9. Left to right: figure eight tetrathiaoctaphyrin (aryl substituents omitted), tetraazuliporphyrin tetracation [13] and ruthenium azuliporphyrin containing ruthenium cluster [214]

Synteza odwróconej porfiryryny stanowiła inspirację dla wytworzenia się ważnego nurtu badawczego w ZB-6: chemii karbaporfiryryny, czy też szerzej – karbaporfiryrynowidów, rodziny makrocykli zawierających oprócz podjednostek pirolowych (a także niekiedy tiofenowych) fragment lokujący atomy węgla w centrum koordynacji, z zachowaniem możliwości delokalizacji elektronów π . Można do niej zaliczyć także wspomniane już wakataporfiryryny oraz azuliporfiryryny. Wprowadzeniem w miejsce jednego z pierścieni pirolowych benzenu (wbudowanego jako *para*-fenylen lub *meta*-fenylen) zajął się w ramach pracy doktorskiej Marcin Stępień, otrzymując odpowiednio *para*- i *meta*-benzoporfiryrynę, a w późniejszym okresie także heksafiryryny, zawierające dwa fragmenty *para*-fenylenowe (Rys. 10) [53,217,218]. Związki te z jednej strony stanowiły materiał do badania oddziaływania jonów palladu(II), platyny(II) niklu(II) i kadmu(II) z fragmentem karbocyklicznym, a więc tworzenia związków metaloorganicznych [58,219-221]. Z drugiej strony interesującym zagadnieniem okazała się zmienność konformacyjna oraz możliwość względnie łatwej modyfikacji ścieżki delokalizacji elektronów π [10,21,65,103,222]. Di-*para*-benziheksafiryryna wykazywała zdolność do zmiany topologii układu sprzężonego w zależności od temperatury i użytego rozpuszczalnika. Również inne rozszerzone makrocykle zawierające motyw *para*-fenyleny charakteryzowały się możliwością

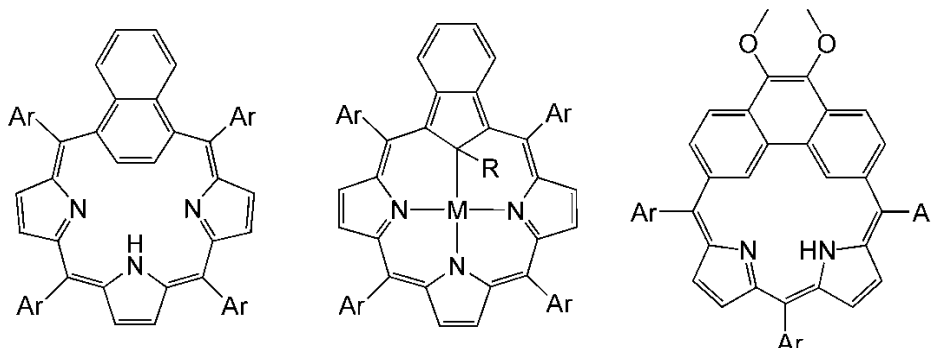
przełączenia między aromatycznością typu Hückela i Möbiusa; zmienność wynikała z równowag konformacyjnych, tautomerycznych i kwasowo-zasadowych.



Rysunek 10. *meta*-Benziporfiryna, *para*-benzporfiryna oraz di-*para*-benziheksafiryna [53,217,218]
Figure 10. *meta*-Benziporphyrin, *para*-benzporphyrin and di-*para*-benzihexaphyrin [53,217,218]

Pozostając w kręgu zagadnień dotyczących syntezy układów aromatycznych, po uzyskaniu habilitacji Marcin Stępień zainicjował badania związków o rozległej koniugacji elektronowej (m. in. nanografenoidy) charakteryzujących się zakrzywieniem powierzchni [22,31,32,36,67-71,74,75,77,78]. W pracach tych uczestniczyli między innymi doktoranci, którzy rozpoczęli badania jeszcze w ramach ZB-6 (Damian Myśliwiec, Elżbieta Gońska, Mateusz Kondratowicz, Marcin Majewski, Marika Żyła-Karwowska); od 2015 roku badania te prowadzone są w ramach odrębnego zespołu naukowego.

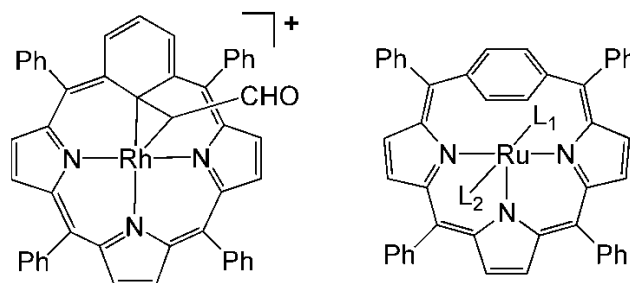
Bartosz Szyszko, współpracujący wcześniej z M. Stępnem w badaniach rozszerzonych pochodnych benziporfiryn, w ramach pracy doktorskiej zajmował się koordynacją metali do *p*-benzporfiryny i zaobserwował kontrakcję pierścienia benzenowego do cyklopentadienowego wywołaną przez jony Pd(II) lub Au(III) [18,107]. Otrzymał też kolejne rozbudowane porfirynoidy (Rys. 11) powstałe na drodze wbudowania w makrocykl naftalenu (naftiporfiryny i dinaftiheksafiryna), antracenu, fenantrenu, 5-azahelicenu, chiralne konformery difenantrioktafiryny oraz związki zawierające fragmenty acenowe, otrzymane w wyniku rozbudowy układu π fenantriporfiryny [34,40,73,121,223-227]. W badaniach tych aktywnie uczestniczyli między innymi obecni doktoranci, Monika Przewoźnik, Maksym Matviyishyn i Aleksandra Sarwa. Natomiast Kamil Kupietz skoncentrował swoją uwagę na fenantriporfirynach (Rys. 11), dla których modyfikacje peryferii makrocyklu oraz koordynacja jonu Cu(III) powodowały zmianę ścieżki delokalizacji elektronów π i transformację układu antyaromatycznego w niearomatyczny lub aromatyczny [117,228,229].



Rysunek 11. 1,4-Naftiporfiryna i otrzymany z niej produkt kontrakcji pierścienia wywołanej przez insercję metalu [223] oraz 5,6-dimetoksyfenantriporfiryna [117,228]

Figure 11. 1,4-Naphthiporphyrin, product of ring contraction obtained therefrom triggered by metal insertion [223], and 5,6-dimethoxyphenanthriporphyrin [117,228]

Dalszej eksploracji chemii koordynacyjnej *meta*- i *para*-benziporfiryny, przede wszystkim z jonami rodu i rutenu, podjęły się Karolina Hurej i Aneta Idec, obserwując interesujące transformacje otrzymanych związków metaloorganicznych (np. aktywacja wiązania C-C, kontrakcja pierścienia benzenowego, Rys. 12) [28,115,230,231].

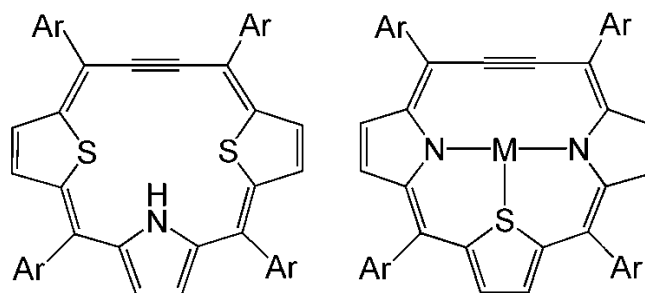


Rysunek 12. Kompleks rodu z *meta*-benziporfiryną zawierający motyw rodacyklopropanowy [28] oraz kompleks rutenu z *para*-benziporfiryną [231]

Figure 12. Rhodium *meta*-benziporphyrin bearing a rhodacyclopropane motif [28] and ruthenium *para*-benziporphyrin [231]

Pochodne porfiryń zawierające fragment acetylenowy były przedmiotem badań Anny Berlickiej oraz Elżbiety Nojman. A. Berlicka we współpracy z N. Spruttą otrzymała ditiaetynoporfirynę oraz ditiaetynoazuliporfirynę (Rys. 13) [6,232,233]. Pierwszy z tych makrocycli został użyty do syntezy sandwichowego kompleksu żelaza wykazującego interesującą dynamikę [234]. E. Nojman skoncentrowała się

na badaniach tiaetyNOPorfiryny, w której koordynacja jonu niklu(II), palladu(II), a także miedzi(II) przez dwa pirolowe atomy azotu i tiofenowy atom siarki wymuszała oddziaływanie jonu metalu z mostkiem acetylenowym ($M(II)\cdots\eta^2-CC$, Rys. 13) [104,105,191].

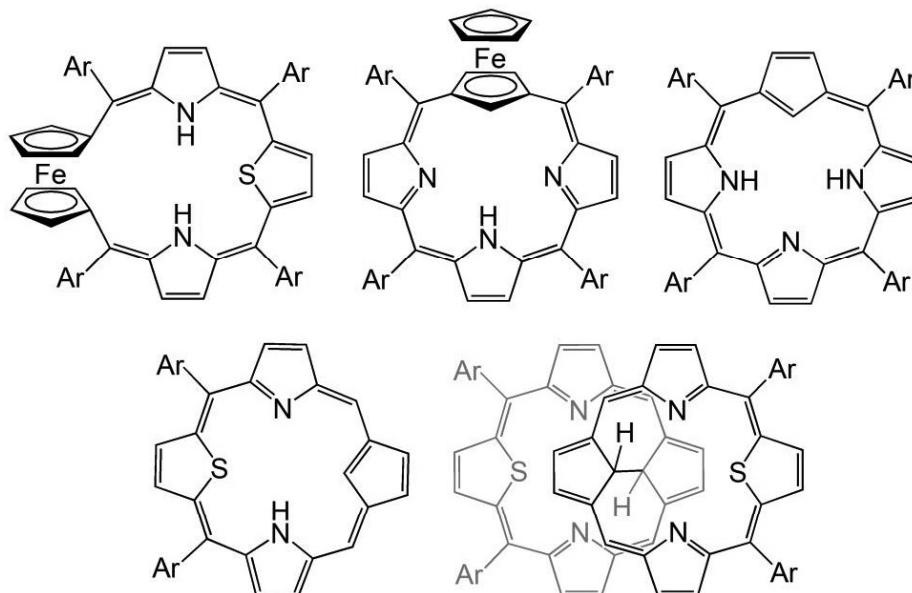


Rysunek 13. DitiaetyNOPorfiryna [6] i kompleks tiaetyNOPorfiryny [104,191]

Figure 13. Dithiaethynoporphyrin [6] and a complex of thiaethynoporphyrin [104,191]

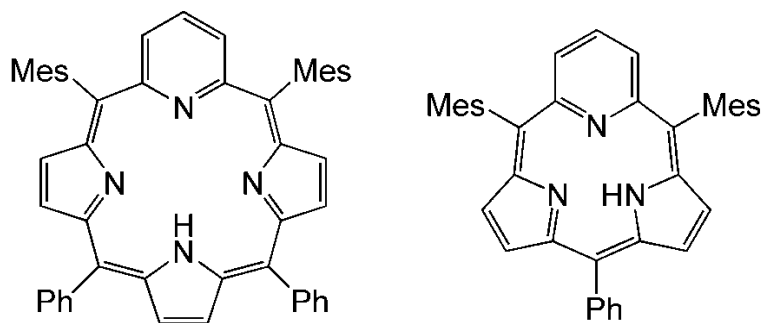
Sukcesem zakończyły się próby wprowadzenia cyklopentadienu w miejsce pirolu, prowadzone przez Annę Berlicką i (na odmiennej drodze, z zastosowaniem syntonu ferrocenowego) przez Mateusza Garbicza, które doprowadziły do otrzymania „prawdziwej” *mezo*-podstawionej karbaporfiryny (Rys. 14) [25,37]. Wcześniej możliwość wprowadzenia metalocenów do struktury makrocyklu i ich wpływ na ciągłość sprzężonego układu elektronów π badała Irena Grocka (Simkowa), współpracująca z M. Stępnem (Rys. 14) [16,21,235]. A. Berlicka otrzymała również dimer karbatiaporfiryny o nietrywialnej geometrii i reaktywności wobec kwasów oraz rozszerzone karbaheksachloryny wykazujące dynamikę konformacyjną (Rys. 14) [29,122]. Niezwykle interesująca reaktywność oraz chemia koordynacyjna „prawdziwej” karbaporfiryny nadal jest obiektem jej badań, a także stanowi temat prac doktorskich Agnieszki Hassa-Jabłońskiej i Moniki Przewoźnik, które kontynuują badania zainicjowane przez M. Garbicza.

Z kolei Radomir Myśluborski zmierzył się z zadaniem wykorzystania pirydyny jako elementu budowy porfirynoidów. W trakcie prowadzonych badań otrzymał piriporfirynę (22-*aza-meta*-benzporfirynę, Rys. 15), niearomatyczne 3-*aza-meta*-benzporfiryny (odwrócone piriporfiryny), a następnie odpowiednie kompleksy żelaza(II) i żelaza(III), rozszerzony, aromatyczny makrocykl zawierający dwie jednostki pirydynowe – rubirynę, a także makrocykl zaliczany do „zmniejszonych” porfirynoidów – subpiriporfirynę (Rys. 15) i jej kompleks z borem [8,35,236-240].



Rysunek 14. W górnym rzędzie ferrocenotiaporfiryra [16,235] i ferrocenoporfiryra stanowiąca prekursor przedstawionej obok 21-karbaporfiryry [37]. W dolnym rzędzie 21-karba-23-tiaporfiryry [25] i jej dimer [29]

Figure 14. Upper row: ferrocenethiaporphyrin [16,235], and ferroceneporphyrin as a precursor of 21-carbaporphyrin shown aside [37]. Lower row: 21-carba-23-thiaporphyrin [25] and its dimer [29]

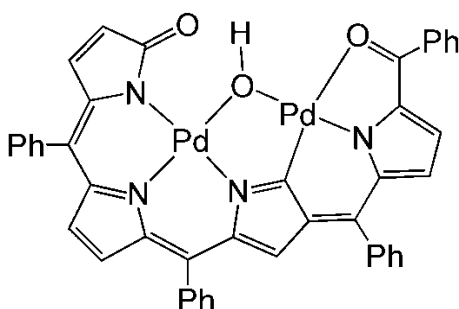


Rysunek 15. Pirioporfiryryna [237] i subpirioporfiryryna [8]

Figure 15. Pyriporphyrin [237] and subpyriporphyrin [8]

Zupełnie odrębną tematyką zajmował się Jacek Wojaczyński, w części kontynuując badania dotyczące degradacji żelazoporfiryn na drodze sprzężonego utleniania, a także innych układów tetrapirolowych (korol, odwrócona porfiryryna) w wyniku fotoutleniania, eksplorując także chemię koordynacyjną powstałych liniowych oligopiroli (Rys. 16) [155,241-243]. Warto zauważyć, że utleniające

otwarcie otrzymanych przez siebie makrocykli obserwowali także M. Pawlicki, A. Berlicka i K. Kupietz [196,229,244]. Badania syntetyczne i spektroskopowe wspomagały obliczenia w oparciu o teorię funkcjonału gęstości, wykonywane przez Ludmiłę Szterenberga. Z czasem również część członków grupy zaczęła samodzielnie korzystać z dostępu do superkomputerów (w największym stopniu M. Białek).



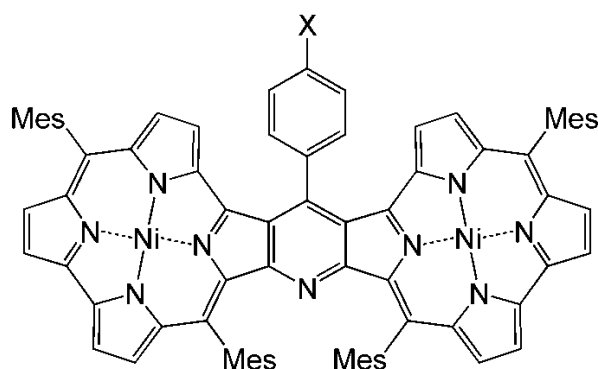
Rysunek 16. Dwurdzeniowy kompleks palladu z produktem fotoutleniania odwróconej porfiryny [241]
Figure 16. Dinuclear palladium complex of inverted porphyrin photooxidation product [241]

Parę słów warto poświęcić współpracy z innymi zespołami badawczymi. Prof. P. Chmielewski od roku 2006 współpracuje z prof. Xiaofangiem Li (Chińska Akademia Nauk, Pekin oraz Uniwersytet Prowincji Hunan, Xiangtan), który na przełomie lat 2015-2016 przebywał jako wizytujący profesor we wrocławskim laboratorium. Tematyka wspólnych badań obejmuje makrocykle tetrapirolowe, od odwróconej porfiryny po antyaromatyczne norkorole (Rys. 17) [30,33,245-259].

Profesor Dongho Kim z Uniwersytetu Yonsei (Seul) jest współautorem 9 publikacji Zespołu, a jego wkład polega na badaniach fotofizycznych próbek karba- i heteroporfirynoidów [31,61,78,213,240]. Warto odnotować również wspólne prace z grupami prof. Emmanuela Vogela z Uniwersytetu w Kolonii (kompleksy żelazowe porficenu) [260,261] i Franza-Petera Montfortsa z Uniwersytetu w Bremie (tetrahydrobiliny) [262,263].

Pomiary NMR paramagnetycznych hemoprotein, otrzymanych w wyniku wprowadzenia żelazoporfiryn do białka wiążącego hem wytwarzanego przez bakterie *Porphyromonas gingivalis* wywołujące choroby przyzębia wniósł istotne informacje na temat sposobu wiązania hemu w kieszeni białkowej. Było to przedmiotem współpracy z prof. Teresą Olczak z Wydziału Biotechnologii Uniwersytetu Wrocławskiego, w której uczestniczył J. Wojaczyński [264-266]. Stale utrzymywany jest też kontakt z prof. Piotrem Ziółkowskim z Uniwersytetu Medycznego im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, którego grupa testuje otrzymane

w ZB-6 makrocykle o odpowiedniej charakterystyce spektroskopowej (np. ditiadibenzokarbaporfirynę czy wakataporfiryny) jako fotouczulacze do terapii fotodynamicznej [267,268].



Rysunek 17. Bis(norkorol) połączony pirydyną [33]

Figure 17. Pyridine-fused bis(norcorrole) [33]

Wyniki prowadzonych badań upubliczniane są oczywiście głównie w postaci artykułów naukowych, warto jednak wspomnieć też o prezentacjach konferencyjnych. Nie mogło zabraknąć członków zespołu na odbywającym się w 2000 roku w Dijon pierwszym sympozjum poświęconym wyłącznie makrocyklom tetrapirolowym (ICPP – International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines). W kolejnych, organizowanych w cyklu dwuletnim (2002 Kioto, 2004 Nowy Orlean, 2006 Rzym, 2008 Moskwa, 2010 Nowy Meksyk, 2012 Jeju, 2014 Sztambuł, 2016 Nanjing, 2018 Monachium) uczestniczyły najczęściej kilkusobowe reprezentacje ZB-6, poza profesorami L. Latos-Grażyńskim i P. Chmielewskim na ogół młodzi, kończący prace doktorskie porfiryńcy, dla których była to szansa na nawiązanie kontaktów z potencjalnymi opiekunami ich przyszłych staży podoktorskich. Te wyjazdy naukowe, najczęściej do grup zajmujących się makrocyklami tetrapirołowymi, objęły aż 4 kontynenty, głównie Europę (Wielka Brytania – Oxford, Cambridge, Francja - Dijon, Strasburg, Niemcy – Ratyżbona, Norymberga), ale i Amerykę Północną (Stany Zjednoczone - Davis, Austin, Raleigh), Azję (Fukuoka, Rechowot) oraz Australię i Oceanię (Auckland). Udana staże stanowiły często impuls do szybkiej habilitacji, aplikowania o granty, rozwijania własnej tematyki.

Warto wspomnieć też o umiędzynarodowianiu się grupy, przez którą przewijali się studenci z programu Erasmus lub wydziałowych studiów międzynarodowych, zagraniczni stażyści i wizytujący naukowcy, doktoranci z różnych krajów. Zespół spotyka się i integruje również przy okazji celebrowania różnych ważnych

wydarzeń, takich jak awanse i wyróżnienia członków ZB-6 czy okrągłe rocznice urodzin i inne rodzinne okoliczności. Pokój socjalny, będący do dyspozycji kilku grup pracujących na piętrze, z trudem mieści wówczas wszystkich pracowników i doktorantów. Oczywiście w czasie pandemii konieczność zachowania dystansu społecznego i praca on-line nie sprzyjają takim spotkaniom, jednak trudno sobie wyobrazić, że tradycje świętowania zostaną zupełnie zarzucone.

4. PODSUMOWANIE

Odejście na emeryturę profesora Lechosława Latos-Grażyńskiego kończy kolejny etap działalności Zespołu Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn. I choć będzie działać nadal, pod kierownictwem profesora Piotra Chmielewskiego, na pewno nastąpią zmiany. Kilkoro członków zespołu realizuje własne granty badawcze, a tematyka ich badań stopniowo ewoluuje. Najbliższe lata pokażą, w jakim kierunku podąży ZB-6.

5. PROFESURY, HABILITACJE, DOKTORATY

W Zespole Chemii Porfiryn i Metaloporfiryn tytuły profesora otrzymali:

1. **Lechosław Latos-Grażyński** (1992)
2. **Piotr J. Chmielewski** (2005)

Habilitacje uzyskane w ZB-6:

1. **Piotr J. Chmielewski**: *Badania wpływu modyfikacji centrum koordynacyjnego porfiryn oraz peryferii makrobicyklicznych ligandów cyklidenowych na strukturę i właściwości koordynacyjne ich kompleksów* (1997)
2. **Stanisław Wołowicz**: *Badania żelazoporfiryn metodą spektroskopii 1-D i 2-D ¹H NMR* (1998)
3. **Marcin Stępień**: *Funkcjonalne porfirynoidy* (2010)
4. **Ewa Dudziak**: *Giętne porfiryny* (2014)
5. **Miłosz Pawlicki**: *Projektowanie, synteza i właściwości chromoforów porfirynoidowych* (2016)
6. **Jacek Wojaczyński**: *Degradacja makrocykli tetrapirolowych jako droga do liniowych ligandów oligopirolowych* (2017)
7. **Bartosz Szyszko**: *Rozbudowane porfirynoidy – makrocycliczne przełączniki i elementy konstrukcyjne układów supramolekularnych* (2021)

Doktoraty obronione w ZB-6

Promotor – **prof. L. Latos-Grażyński:**

1. **Jerzy Lisowski:** *Metalomonotiaporfiryny - synteza, struktura elektronowa, molekularna i reaktywność* (1991)
2. **Jacek Wojaczyński:** *Wpływ asymetrycznego podstawienia na strukturę molekularną, elektronową i reaktywność modyfikowanych metalotetrafenyloporfiryn* (1998)
3. **Ewa Pacholska (obecnie Dudziak):** *Selenowe i tellurowe analogi porfiryn i nikloporfiryn - reaktywność, struktura elektronowa i molekularna* (2000)
4. **Natasza Sprutta:** *Karbaporfiryny, szafiryne i oktafiryny z wbudowanym fragmentem tiofenowym - synteza i charakterystyka* (2001)
5. **Marcin Stępień:** *Benziporfiryny - synteza, reaktywność i właściwości koordynacyjne* (2003)
6. **Miłosz Pawlicki:** *Pochodne porfiryn z wbudowanym fragmentem furanowym - synteza, charakterystyka i właściwości koordynacyjne* (2004)
7. **Anna Berlicka:** *Pochodne porfiryn zawierające fragment acetylenowy - synteza, właściwości koordynacyjne i reaktywność* (2006)
8. **Radomir Myśluborski:** *Piriporfiryny. Struktura, reaktywność i właściwości koordynacyjne* (2007)
9. **Anna Młodzianowska:** *Transformacje odwróconej porfiryny pod wpływem koordynacji boru(III) i fosforu(V)* (2009)
10. **Janusz Skonieczny:** *Porfiryne z wbudowanym atomem krzemu* (2009)
11. **Norbert Grzegorzek:** *Reaktywność kompleksów srebra(III) N-odwróconej porfiryny i karbaporfolaktonu w syntezie połączeń hybrydowych* (2011)
12. **Elżbieta Nojman:** *Porfiryne zawierające fragment acetylenowy - synteza, właściwości koordynacyjne i reaktywność* (2013)
13. **Bartosz Szyszko:** *Acenoporfiryne - struktura, reaktywność, właściwości koordynacyjne* (2014)
14. **Karolina Hurej:** *meta-Benziporfiryna jako ligand makrocykliczny w chemii metaloorganicznej rodu* (2017)
15. **Michał Białek:** *Azuliporfiryne - makrocykliczne platformy w chemii metaloorganicznej wybranych metali przejściowych* (2017)
16. **Aneta Idec:** *p-Benziporfiryna jako ligand makrocykliczny w chemii metaloorganicznej rutenu i rodu* (2018)
17. **Kamil Kupietz:** *Fenantriporfiryna - właściwości koordynacyjne i reaktywność* (2019)

Promotor - **prof. Piotr J. Chmielewski:**

1. Izabela Schmidt: *Modyfikacja rdzenia i rozbudowa kompleksów niklu(II) odwróconej porfiryny* (2003)

2. Marta Siczek, *Synteza, struktura i chiralność dimerycznych kompleksów odwróconej porfiryny* (2011)

PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują dr. Władysławowi Wrzeszczowi za możliwość wykorzystania fotografii, a także pracownikom Archiwum Uniwersytetu Wrocławskiego oraz Biblioteki Wydziału Chemii UWr za pomoc w przygotowaniu artykułu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 779.
- [2] L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P.J. Chmielewski, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 2252.
- [3] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 4466.
- [4] L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5124.
- [5] P.J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5655.
- [6] A. Berlicka, L. Latos-Grażyński, T. Lis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 5288.
- [7] P.J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6417.
- [8] R. Myśluborski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, T. Lis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3670.
- [9] M. Stępień, B. Donnio, J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1431-1435.
- [10] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7869.
- [11] M. Siczek, P.J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7432.
- [12] M. Pawlicki, H.A. Collins, R.G. Denning, H.L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 3244.
- [13] N. Sprutta, S. Maćkowiak, M. Kocik, L. Szterenber, T. Lis, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 3337.
- [14] P.J. Chmielewski, B. Durlaj, M. Siczek, L. Szterenber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 8736.
- [15] P.J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1359.
- [16] I. Simkova, L. Latos-Grażyński, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 7665.
- [17] M. Stępień, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 4288.
- [18] B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6587.
- [19] M. Pawlicki, D. Bykowski, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2500.
- [20] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 11205.
- [21] I. Grocka, L. Latos-Grażyński, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 1044.
- [22] D. Myśliwiec, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 1713.

- [23] E. Pacholska-Dudziak, M. Szczepaniak, A. Książek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8898.
- [24] M. Pawlicki, K. Hurej, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2992.
- [25] A. Berlicka, P. Dutka, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 4885.
- [26] M. Pawlicki, M. Garbicz, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 1906.
- [27] B. Szyszko, A. Białońska, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 4932.
- [28] K. Hurej, M. Pawlicki, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1427.
- [29] A. Berlicka, M.J. Białek, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 11231.
- [30] B. Liu, T. Yoshida, X. Li, M. Stępień, H. Shinokubo, P.J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 13142.
- [31] M.A. Majewski, Y. Hong, T. Lis, J. Gregoliński, P.J. Chmielewski, J. Cybińska, D. Kim, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 14072.
- [32] M. Żyła-Karwowska, H. Zhylitskaya, J. Cybińska, T. Lis, P.J. Chmielewski, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 14658.
- [33] X. Li, Y. Meng, P. Yi, M. Stępień, P.J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 10810.
- [34] B. Szyszko, M. Przewoźnik, M.J. Białek, A. Białońska, P.J. Chmielewski, J. Cichos, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 4030.
- [35] R. Myśluborski, K. Hurej, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 16866.
- [36] M. Navakouski, H. Zhylitskaya, P.J. Chmielewski, T. Lis, J. Cybińska, M. Stępień, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 4929.
- [37] M. Garbicz, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 6089.
- [38] W. Stawski, K. Hurej, J. Skonieczny, M. Pawlicki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 10946.
- [39] B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 16874.
- [40] B. Szyszko, P. Rymut, M. Matviyishyn, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 20137.
- [41] A.L. Balch, R.L. Hart, L. Latos-Grażyński, T.G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7382.
- [42] A.L. Balch, C.R. Cornman, L. Latos-Grażyński, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7552.
- [43] R.D. Arasasingham, A.L. Balch, R.L. Hart, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7566.
- [44] A.L. Balch, C.R. Cornman, L. Latos-Grażyński, M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 2230.
- [45] A.L. Balch, L. Latos-Grażyński, B.C. Noll, M.M. Olmstead, L. Szterenber, N. Safari, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 1422.
- [46] A.L. Balch, L. Latos-Grażyński, B.C. Noll, M.M. Olmstead, N. Safari, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9056.
- [47] A.L. Balch, L. Latos-Grażyński, B.C. Noll, L. Szterenber, E.P. Zovinka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11846.
- [48] A.L. Balch, R. Koerner, L. Latos-Grażyński, B.C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2760.
- [49] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, T. Głowiak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5690.
- [50] R. Koerner, L. Latos-Grażyński, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9246.
- [51] H. R. Kalish, L. Latos-Grażyński, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12478.

- [52] H. Kalish, J.E. Camp, M. Stępień, L. Latos-Grażyński, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11719.
- [53] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 3838.
- [54] H. Kalish, H.M. Lee, M.M. Olmstead, L. Latos-Grażyński, S.P. Rath, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4674.
- [55] S.P. Rath, M.M. Olmstead, L. Latos-Grażyński, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12678.
- [56] S.P. Rath, H. Kalish, L. Latos-Grażyński, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 646.
- [57] K. Rachlewicz, S.-L. Wang, J.-L. Ko, C.-H. Hung, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4420.
- [58] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberga, J. Panek, Z. Latajka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 4566.
- [59] K.T. Nguyen, S.P. Rath, L. Latos-Grażyński, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 6210.
- [60] N. Sprutta, M. Świdarska, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13108.
- [61] J. L. Sessler, D.-G. Cho, M. Stępień, V. Lynch, J. Waluk, Z.S. Yoon, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12640.
- [62] L.R. Eller, M. Stępień, C.J. Fowler, J.-T. Lee, J.L. Sessler, B.A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11020.
- [63] E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenberga, Z. Ciunik, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6182.
- [64] N.A. Grzegorzec, M. Pawlicki, L. Szterenberga, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7224.
- [65] M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 3140.
- [66] H.J. Hogben, J.K. Sprafke, M. Hoffmann, M. Pawlicki, H.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20962.
- [67] D. Myśliwiec, B. Donnio, P.J. Chmielewski, B. Heinrich, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4822.
- [68] E. Gońka, P.J. Chmielewski, T. Lis, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16399.
- [69] D. Myśliwiec, M. Kondratowicz, T. Lis, P.J. Chmielewski, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 1643.
- [70] H. Zhylitskaya, J.P. Cybińska, P.J. Chmielewski, T. Lis, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11390.
- [71] H. Gregolińska, M.A. Majewski, P.J. Chmielewski, J. Gregoliński, A. Chien, J. Zhou, Y.-L. Wu, Y.J. Bae, M.R. Wasielewski, P.M. Zimmerman, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 14474.
- [72] B. Liu, C.G. Pappas, E. Zangrando, N. Demitri, P.J. Chmielewski, S. Otto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 1685.
- [73] B. Szyszko, P.J. Chmielewski, M. Przewoźnik, M.J. Bialek, K. Kupietz, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 6060.
- [74] K. Senthilkumar, M. Kondratowicz, T. Lis, P.J. Chmielewski, J. Cybińska, J.L. Zafra, J. Casado, T. Vives, J. Crassous, L. Favereau, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 7421.
- [75] L. Moshniaha, M. Żyła-Karwowska, P.J. Chmielewski, T. Lis, J. Cybińska, E. Gońka, J. Oschwald, T. Drewello, S.M. Rivero, J. Casado, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 3626.
- [76] M. Pawlicki, M. Morisue, N.K.S. Davis, D.G. McLean, J.E. Haley, E. Beuerman, M. Drobizhev, A. Rebane, A.L. Thompson, S.I. Pascu, G. Accorsi, N. Armaroli, H.L. Anderson, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 1541.

- [77] M. Żyła, E. Gońska, P.J. Chmielewski, J. Cybińska, M. Stępień, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 286.
- [78] M.A. Majewski, P.J. Chmielewski, A. Chien, Y. Hong, T. Lis, M. Witwicki, D. Kim, P.M. Zimmerman, M. Stępień, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 3413.
- [79] J.B. Mosquera, B. Szyszko, S.K.Y. Ho, J.R. Nitschke, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14882.
- [80] D. Lichosyt, Y. Zhang, K. Hurej, P. Dydio, *Nat. Catal.*, 2019, **2**, 114.
- [81] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4303.
- [82] B. Szyszko, M.J. Białek, E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 2839.
- [83] M. Stępień, E. Gońska, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 3479.
- [84] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 4578.
- [85] B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 3588.
- [86] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Acc. Chem. Res.* 2005, **38**, 88.
- [87] L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, J. Wojaczyński, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **190-192**, 109.
- [88] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **204**, 113.
- [89] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2510.
- [90] E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2036.
- [91] M.J. Białek, R. Klajn, *Chem*, 2019, **5**, 2283.
- [92] L. Latos-Grażyński, Core-modified heteroanalogues of porphyrins and metalloporphyrins. *W: The Porphyrin Handbook, Vol. 2*. San Diego: Academic Press, 2000, 361-416.
- [93] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Top. Heterocycl. Chem.*, 2009, **19**, 83.
- [94] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, Carbaporphyrinoids - synthesis and coordination properties. *W: Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, Vol. 2*. New Jersey: World Scientific, 2010, 103.
- [95] J. Wojaczyński, *Top. Heterocycl. Chem.*, 2014, **33**, 143.
- [96] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, *Adv. Org. Synth.* 2018, **11**, 156.
- [97] K. Hurej, L. Latos-Grażyński, *Top. Organomet. Chem.*, 2020, https://doi.org/10.1007/3418_2020_61.
- [98] M. Białek, J. Zoń, Patent, 2014, PL 217015 B1.
- [99] M. Białek, J. Zoń, Patent, 2014, PL 218027 B1.
- [100] M. Białek, J. Zareba, J. Zoń, Patent, 2016, PL 222048 B1.
- [101] P.J. Chmielewski, A. Jezierski, *Chemia: słownik encyklopedyczny*. Wydawnictwo "Europa", Wrocław, 1999.
- [102] J. Wojaczyński, E. Wojaczyńska, *Chemiczne łamigłówek*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2021.
- [103] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 2259.
- [104] E. Nojman, A. Berlicka, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 3247.
- [105] E. Nojman, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 4115.
- [106] N. Grzegorzec, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Org. Biol. Chem.*, 2012, **10**, 8064.
- [107] B. Szyszko, K. Kupietz, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 1376.
- [108] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, K. Kleniewska, M. Dorsz, T.K. Olszewski, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 6116.
- [109] M.J. Białek, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 6184.
- [110] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chem. Asian J.*, 2015, **10**, 1438.
- [111] M. Pawlicki, K. Hurej, Kwiecińska, K., L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 11362.
- [112] K. Hurej, W. Stawski, L. Latos-Grażyński, M. Pawlicki, *Chem. Asian J.*, 2016, **11**, 3329.
- [113] K. Hurej, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 2059.
- [114] M.J. Białek, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 1837.
- [115] K. Hurej, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 115.

- [116] N. Sprutta, A. Hassa, M.J. Białek, K. Kodź-Wichorska, K. Kupietz, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 14686.
- [117] K. Kupietz, M.J. Białek, A. Białońska, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Org. Chem. Front.*, 2018, **5**, 3068.
- [118] E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, A. Białońska, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 10088.
- [119] M.J. Białek, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 14536.
- [120] B. Szyszko, D. Drózdź, A. Sarwa, S.G. Mucha, A. Białońska, M.J. Białek, K. Matczyszyn, L. Latos-Grażyński, *Org. Chem. Front.*, 2020, **7**, 1430.
- [121] B. Szyszko, M. Przewoźnik, M.J. Białek, A. Białońska, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 8555.
- [122] A. Berlicka, J. Stanowska, M.J. Białek, K. Ślepokura, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 12322.
- [123] G.N. La Mar, J.S. de Ropp, L. Latos-Grażyński, A.L. Balch, R.B. Johnson, K.M. Smith, D.W. Parish, R.-J. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 782.
- [124] A.L. Balch, Y.-W. Chan, R.-J. Cheng, G.N. La Mar, L. Latos-Grażyński, M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7779.
- [125] A.L. Balch, L. Latos-Grażyński, M.W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2983.
- [126] A.L. Balch, G.N. La Mar, L. Latos-Grażyński, M.W. Renner, V. Thanabal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 3003.
- [127] L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1104.
- [128] L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 1681.
- [129] J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1987, **106**, 319.
- [130] A. Wysłouch, L. Latos-Grażyński, M. Grzeszczuk, K. Drabent, T. Bartczak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1377.
- [131] P.J. Chmielewski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3546.
- [132] K. Drabent, L. Latos-Grażyński, A. Wysłouch, *Hyperfine Interact.*, 1989, **52**, 329.
- [133] L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M.M. Olmstead, A.L. Balch *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1183.
- [134] L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 3328.
- [135] J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chim. Acta*, 1989, **161**, 153.
- [136] T. Bartczak, L. Latos-Grażyński, A. Wysłouch, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **171**, 205.
- [137] A. Małek, L. Latos-Grażyński, T. Bartczak, A. Żądło, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3222.
- [138] J. Lisowski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1933.
- [139] K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **144**, 213.
- [140] K. Rachlewicz, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Polyhedron*, 1993, **12**, 821.
- [141] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Magn. Reson. Chem.*, 1993, **31**, 47.
- [142] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, W. Hrycyk, E. Pacholska, K. Rachlewicz, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6861.
- [143] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1992.
- [144] L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P.J. Chmielewski, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 566.
- [145] E. Pacholska, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **273**, 184.
- [146] S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3576.
- [147] K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 718.
- [148] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1044.
- [149] S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, J. Zakrzewski, *New. J. Chem.*, 1996, **20**, 939.
- [150] A.L. Balch, L. Latos-Grażyński, B.C. Noll, M.M. Olmstead, E.P. Zovinka, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 2248.
- [151] A.L. Balch, L. Latos-Grażyński, T.N. St. Claire, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1395.

- [152] A.L. Balch, R. Koerner, L. Latos-Grażyński, J.E. Lewis, T.N. St. Claire, E.P. Zovinka, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3892.
- [153] L. Latos-Grażyński, J. Johnson, S. Attar, M.M. Olmstead, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4493.
- [154] L. Latos-Grażyński, J. Wojaczyński, R. Koerner, J. Johnson, A.L. Balch, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4971.
- [155] J. Wojaczyński, M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **7**, 1806.
- [156] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 68.
- [157] K. Rachlewicz, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, P.J. Chmielewski, L. Szterenber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1998, 959.
- [158] K. Rachlewicz, N. Sprutta, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1998, 969.
- [159] N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 1933.
- [160] H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 767.
- [161] S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, M. Mazzanti, J.-C. Marchon, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5761.
- [162] S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, D. Toronto, J.-C. Marchon, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 724.
- [163] M. Mazzanti, J.-C. Marchon, J. Wojaczyński, S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, M. Shang, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2476.
- [164] J.-P. Simonato, J. Pécaut, L. Le Pape, J.-L. Oddou, C. Jeandey, M. Shang, W.R. Scheidt, J. Wojaczyński, S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, J.-C. Marchon, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3978.
- [165] F. Czechowski, L. Latos-Grażyński, S. Wołowiec, *Org. Geochem.*, 1994, **21**, 1059.
- [166] S. Wołowiec, L. Latos-Grażyński, O.V. Serebrennikova, F. Czechowski, *Magn. Reson. Chem.*, 1995, **33**, 34.
- [167] P. Ziółkowski, J. Milach, K. Symonowicz, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, E. Marcinkowska, *Tumori*, 1995, **81**, 364.
- [168] E. Marcinkowska, P. Ziółkowski, E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, P.J. Chmielewski, C. Radzikowski, *Anticancer Res.*, 1997, **17**, 3313.
- [169] P. Ziółkowski, K. Symonowicz, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, G. Streckyte, R. Rotomskis, J. Rabczyński, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, 1999, **125**, 563.
- [170] K. Symonowicz, P. Ziółkowski, P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, J. Rabczyński, B.J. Osiecka, J. Milach, *Anticancer Res.*, 1999, **19**, 5385.
- [171] P.J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, I. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5475.
- [172] I. Schmidt, P.J. Chmielewski, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 1151.
- [173] I. Schmidt, P.J. Chmielewski, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 6389.
- [174] I. Schmidt, P.J. Chmielewski, Z. Ciunik, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 8917.
- [175] I. Schmidt, P.J. Chmielewski, *Chem. Commun.*, 2002, 92.
- [176] I. Schmidt, P.J. Chmielewski, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5579.
- [177] P.J. Chmielewski, I. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1885.
- [178] P.J. Chmielewski, *Organic Lett.*, 2005, **7**, 1789.
- [179] P.J. Chmielewski, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1617.
- [180] P.J. Chmielewski, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 432.
- [181] P.J. Chmielewski, J. Maciołek, L. Szterenber, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, **23**, 3930.
- [182] P.J. Chmielewski, M. Siczek, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6719.
- [183] P.J. Chmielewski, L. Szterenber, M. Siczek, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 1009.
- [184] P.J. Chmielewski, J. Maciołek, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 428.
- [185] P.J. Chmielewski, M. Siczek, M. Stępień, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 2547.
- [186] J. Wojaczyński, J. Maciołek, P.J. Chmielewski, *Chem. Asian J.*, 2017, **12**, 643.
- [187] J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 7394.

- [188] A. Młodzianowska, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, M. Stępień, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6950.
- [189] A. Młodzianowska, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 6364.
- [190] N.A. Grzegorzec, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 8547.
- [191] N.A. Grzegorzec, E.S. Nojman, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 2599.
- [192] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *J. Org. Chem.*, 2002, **67**, 5644.
- [193] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 4650.
- [194] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9779.
- [195] M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 9123
- [196] M. Pawlicki, I. Kańska, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6575.
- [197] M. Pawlicki, A. Kędzia, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, **14**, 2770.
- [198] M. Pawlicki, A. Kędzia, D. Bykowski, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 17500.
- [199] K. Bartkowski, M. Dimitrova, P.J. Chmielewski, D. Sundholm, M. Pawlicki, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 15477.
- [200] K. Urbańska, M. Pawlicki, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 8196.
- [201] M. Farinone, K. Urbańska, M. Pawlicki, *Molecules*, 2020, **25**, 4523.
- [202] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, Z. Ciunik, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 8188.
- [203] E. Pacholska, L. Latos-Grażyński, Z. Ciunik, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 5403-5406.
- [204] E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8794.
- [205] E. Pacholska-Dudziak, Gaworek Aneta, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 10956.
- [206] E. Pacholska-Dudziak, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 3500.
- [207] E. Pacholska-Dudziak, G. Vetter, A. Góratowska, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 16011.
- [208] J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 3463.
- [209] J. Skonieczny, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 4861.
- [210] N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 5099.
- [211] N. Sprutta, M. Siczek, L. Latos-Grażyński, M. Pawlicki, L. Szterenber, T. Lis, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 9501.
- [212] N. Sprutta, M. Welnic, M.J. Białek, T. Lis, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 6974.
- [213] Y.M. Sung, N. Sprutta, J.O. Kim, Y.L. Koo, L. Latos-Grażyński, D. Kim, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 19502.
- [214] M.J. Białek, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 9270.
- [215] M.J. Białek, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1758.
- [216] M.J. Białek, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 12061.
- [217] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 5113.
- [218] M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.*, 2009, **11**, 3930.
- [219] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, T. D. Lash, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6892.
- [220] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6183.
- [221] M. Stępień, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6654.
- [222] B. Szyszko, N. Sprutta, P. Chwalisz, M. Stępień, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 1985.
- [223] B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Organometallics*, 2011, **30**, 4354.
- [224] B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5004.
- [225] B. Szyszko, E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 5090.

- [226] B. Szyszko, M. Małecki, A. Berlicka, M.J. Białek, A. Białońska, K. Kupietz, E. Pacholska-Dudziak, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 7602.
- [227] B. Szyszko, M. Matviyishyn, S. Hirka, E. Pacholska-Dudziak, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 7009.
- [228] K. Kupietz, M.J. Białek, Białońska Agata, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1451.
- [229] K. Kupietz, M.J. Białek, K. Hassa, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 12446.
- [230] A. Idec, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 12481.
- [231] A. Idec, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 10337.
- [232] A. Berlicka, L. Latos-Grażyński, T. Lis, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4522.
- [233] A. Berlicka, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, 2006, 3346.
- [234] A. Berlicka, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 7922.
- [235] M. Stępień, I. Simkova, L. Latos-Grażyński, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, **15**, 2601.
- [236] R. Myśluborski, L. Latos-Grażyński, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 5039.
- [237] R. Myśluborski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Eur. J. Org. Chem.*, 2006, 3064.
- [238] R. Myśluborski, K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 7828.
- [239] R. Myśluborski, K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2007, **11**, 172.
- [240] K.S. Kim, J.M., Lim, R. Myśluborski, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, D. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 477.
- [241] J. Wojaczyński, L. Latos-Grażyński, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 2679.
- [242] J. Wojaczyński, M. Popiel, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 9956.
- [243] J. Wojaczyński, M. Duszak, L. Latos-Grażyński, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 10445.
- [244] A. Berlicka, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, M. Pawlicki, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, **29**, 5688.
- [245] X. Li, P.J. Chmielewski, J. Xiang, J. Xu, Y. Li, H. Liu, D. Zhu, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 1137.
- [246] X. Li, P.J. Chmielewski, J. Xiang, J. Xu, L. Jiang, Y. Li, H. Liu, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 9739.
- [247] X. Li, B. Liu, P. Yi, R. Yi, X. Yu, P.J. Chmielewski, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 2345.
- [248] X. Li, B. Liu, X. Yu, P. Yi, R. Yi, P.J. Chmielewski, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 2431.
- [249] X. Li, B. Liu, X. Xu, P.J. Chmielewski, *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 8206.
- [250] B. Liu, X. Li, J. Zhang, P.J. Chmielewski, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 4831.
- [251] B. Liu, X. Li, X. Xu, M. Stępień, P.J. Chmielewski, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 1354.
- [252] B. Liu, X. Li, J. Maciołek, M. Stępień, P.J. Chmielewski, *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 3129.
- [253] B. Liu, X. Li, M. Stępień, P.J. Chmielewski, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 7790.
- [254] Z. Deng, X. Li, M. Stępień, P.J. Chmielewski, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 4231.
- [255] X. Fu, Y. Meng, X. Li, M. Stępień, P.J. Chmielewski, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 2510.
- [256] D. Ren, B. Liu, X. Li, S. Koniarz, M. Pawlicki, P.J. Chmielewski, *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**, 908.
- [257] D. Ren, X. Fu, X. Li, S. Koniarz, P.J. Chmielewski, *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**, 2924.
- [258] D. Ren, S. Koniarz, X. Li, P.J. Chmielewski, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 4836.
- [259] D. Ren, O. Smaga, X. Fu, X. Li, M. Pawlicki, S. Koniarz, P.J. Chmielewski, *Org. Lett.*, 2021, **23**, 1032.
- [260] K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, E. Vogel, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3247.
- [261] K. Rachlewicz, L. Latos-Grażyński, E. Vogel, Z. Ciunik, L.B. Jerzykiewicz, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1979.
- [262] J.-E. Damke, L. Latos-Grażyński, F.-P. Montforts, *Helv. Chim. Acta*, 2008, **91**, 177.

- [263] J.-E. Damke, T. König, G. Haake, L. Latos-Grażyński, F.-P. Montforts, *Heterocycles*, 2011, **82**, 1503.
- [264] H. Wójtowicz, J. Wojaczyński, M. Olczak, J. Króliczewski, L. Latos-Grażyński, T. Olczak, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2009, **383**, 178.
- [265] J. Wojaczyński, H. Wójtowicz, M. Bielecki, M. Olczak, J.W. Smalley, L. Latos-Grażyński, T. Olczak, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2011, **411**, 299.
- [266] H. Wójtowicz, M. Bielecki, J. Wojaczyński, M. Olczak, J. W. Smalley, T. Olczak, *Metallomics*, 2013, **5**, 343.
- [267] M. Klyta, P. Ostasiewicz, K. Jurczyszyn, K. Duś, L. Latos-Grażyński, E. Pacholska-Dudziak, P. Ziółkowski, *Lasers Surg. Med.*, 2011, **43**, 607.
- [268] K. Jurczyszyn, M. Woźniak, K. Symonowicz, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, P. Ziółkowski, Y. Ivonyak, P. Tuchowski, W. Trzeciakowski, *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 2017, **18**, 179.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 marca 2021 r.