



*Łączymy się,
by rozszerzać
granice poznania*

Materiały zjazdowe streszczenia

66. Zjazd Naukowy
Polskiego Towarzystwa
Chemicznego

Poznań
15-20 września 2024



Szanowni Państwo, Koleżanki, Koledzy, Chemicy,

bardzo się cieszę, że kolejny, sześćdziesiąty szósty Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego odbywa się w Poznaniu, że to tutaj ponownie możemy się spotkać, dzielić się osiągnięciami i planami, poznawać nowe idee i pomysły dotyczące pasjonującej nas wszystkich nauki. Radość jest dodatkowo powodowana faktem, że równolegle – wspólnie – w budynkach Politechniki Poznańskiej odbywał się będzie Kongres Technologii Chemicznej.

Komitet Naukowy Zjazdu bardzo się starał, aby program naukowy był ciekawy, aby łączył prezentacje wyników uznanych autorytetów, wschodzących gwiazd i naszych młodych i bardzo młodych kolegów. Mam nadzieję, że to się udało.

Dodatkowo, a może przede wszystkim, Zjazd jest okazją dla poznania się nawzajem, dla nawiązania nowych kontaktów, nowych perspektyw badawczych. Ten aspekt Zjazdu będzie – mam nadzieję – ułatwiony przez dodatkowe atrakcje – koncert i spotkania towarzyskie. Pomoże w tym też z pewnością fakt, że wszystkie naukowe wydarzenia Zjazdu będą się odbywały w nowym Collegium Chemicum Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

W imieniu Komitetów Organizacyjnego i Naukowego, w imieniu wszystkich, którzy przyczynili się do organizacji Zjazdu, serdecznie witam w Poznaniu. Życzę udanego, owocnego czasu, pełnego pasjonującej nauki, dobrych spotkań, nowych znajomości, a także okazji do spróbowania szneci z glancem, rogalików Marcińskich, kaczki z pyzami, spacerowania po Starym Mieście, Ostrowie Tumskim, Śródce, Jeżycach, Łazarzu, Grunwaldzie czy wzdłuż Warty.

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego i Naukowego

Prof. dr hab. Maciej Kubicki

Patronat Honorowy

RP

**Prezydent
Rzeczypospolitej
Polskiej**

Komitet honorowy

prof. dr hab. inż. Jerzy Błażejowski

Prezes PTChem w latach 2016-2018

prof. dr hab. Bogusław Buszewski

Prezes PTChem w latach 2010-2015

Jan Grabkowski

Starosta poznański

prof. dr hab. Iwona Hofman

Przewodnicząca Rady Towarzystw Naukowych PAN

Jacek Jaśkowiak

Prezydent Miasta Poznania

prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

Rektor Politechniki Poznańskiej

dr hab. Filip Kaczmarek, prof. UEP

Prezes Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk

prof. dr hab. inż. Paweł Kafarski

Prezes PTChem w latach 2005-2009

prof. dr hab. Bogumiła Kaniewska

Rektor Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

prof. dr hab. Izabela Nowak

Prezes PTChem

Agata Sobczyk

Wojewoda Wielkopolski

prof. dr hab. Krzysztof Szoszkiewicz

Rektor Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu

prof. dr hab. Marek Świtoński

Prezes Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

prof. dr hab. n. med. Andrzej Tykarski

Rektor Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Dariusz Wieczorek

Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Marek Woźniak

Marszałek Województwa Wielkopolskiego

prof. dr hab. Maciej Żukowski

Rektor Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu

Komitet naukowy

Przewodniczący:

prof. dr hab. Maciej Kubicki – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wiceprzewodnicząca:

prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek – Politechnika Poznańska

Członkowie:

dr hab. Elżbieta Bartoszak-Adamska, prof. UAM
dr Małgorzata Bartoszewicz (UAM)
dr hab. Paweł Bernard, prof. UJ
dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP
prof. dr hab. Alina Bieńko, prof. UW
dr hab. Anna Dembska, prof. UAM
prof. dr hab. Marzena Dzida (UŚ)
prof. dr hab. Marcin Frankowski (UAM)
prof. dr hab. Rafał Głowacki (UŁ)
dr hab. Joanna Gościańska, prof. UAM
prof. dr hab. Tomasz Grzyb (UAM)
prof. dr hab. Marcin Hoffmann (UAM)
dr Grzegorz Krzyśko (UAM)
prof. dr hab. Marcin Kwit (UAM)
dr hab. Anna Lewandowska-Andrałojć, prof. UAM
dr hab. Piotr Nowicki, prof. UAM
prof. dr hab. Cezary Pietraszuk (UAM)
prof. dr hab. Piotr Przybylski (UAM)
dr hab. Anna K. Przybył, prof. UAM
dr hab. Iwona Rykowska, prof. UAM
prof. dr hab. Sławomira Skrzypek (UŁ)
dr hab. Anna Sz wajca, prof. UAM
prof. dr hab. Maciej Trejda (UAM)
dr hab. Jędrzej Walkowiak, prof. UAM
dr hab. Monika Wałęsa-Chorab, prof. UAM
prof. dr hab. Małgorzata Wiśniewska (UMCS)
dr hab. Anetta Ziola-Frankowska, prof. UAM

Komitet organizacyjny

Przewodniczący:

prof. dr hab. Maciej Kubicki – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wiceprzewodnicząca:

prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek – Politechnika Poznańska

Członkowie:

dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP

prof. dr hab. Marcin Frankowski (UAM)

dr Jakub Grajewski (UAM)

dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska (PP)

prof. dr hab. Marcin Kwit (UAM)

dr hab. Anna K. Przybył, prof. UAM

dr hab. Anna Szwajca, prof. UAM

dr hab. Rafał Wawrzyniak, prof. UAM

dr Joanna Wolska (UAM)

dr hab. Anetta Ziola-Frankowska, prof. UAM

Spis sekcji

Sekcja S01 – Chemia organiczna i metaloorganiczna

Sekcja S02 – Chemia nieorganiczna, koordynacyjna i kataliza heterogeniczna

Sekcja S03 – Chemia bioorganiczna, biologiczna i medyczna

Sekcja S04 – Chemia fizyczna, strukturalna, fizykochemia zjawisk powierzchniowych

Sekcja S05 – Analityka chemiczna i chemia środowiska

Sekcja S06 – Chemia teoretyczna, obliczeniowa i termodynamika

Sekcja S07 – Polimery i chemia materiałów

Sekcja S08 – Elektrochemia i elektroanaliza

Sekcja S09 – Dydaktyka i historia chemii

Sekcja S10 – Forum Młodych

SG – Sesja specjalna: Jubileusz 90. urodzin Profesora Zbigniewa Galusa

SXFEL – Sesja XFEL

Sponsorzy 66. Zjazdu PTChem

Sponsor diamentowy



shim-pol®

Sponsor platynowy



Sponsor złoty



Wystawcy



ABL&E-JASCO Polska Sp. z o.o.

ALCHEM[®]
ALCHEM GRUPA Sp. z o.o.

 Altium

 ANALITYK

 avantor[™]

CEMIS
TECH 

 chemat

 **DM**
diag-med
diag-med - autonomiczny ekspert przy dobrej cenie

BRUKER
BRUKER


Haas

IKA[®]

 LPPequipment Warsaw


MERAZET

MERCK

METTLER TOLEDO

 **Metrohm**

 nLab
Spółka z o.o.

 **pik instruments**[™]


POLYGEN

Spectro-Lab[™]
Laboratoria Przyszłości

 **TUSNOVICS**
INSTRUMENTS SP. Z O.O.

 **UNI-EXPORT**
Instruments Polska



shim-pol®

- Chromatografia: GC, GPC, SEC, SFC, UHPLC, LCxLC(MS), on-line SFE-SFC
- Spektrometria mas: GC-MS(MS), LC-MS(MS), QqQ, Q-TOF, HRMS, DDA/DIA-MS/MS, ambient MS (DPiMS, DART)
- Analiza biotechnologiczna: MALDI-TOF(TOF), obrazowanie tkanek iMS, identyfikacja mikroorganizmów, roboty do nanoszenia matryc i enzymów
- Analiza węgla organicznego: TOC, TC, TIC
- Spektrofotometria: UV-Vis, FTIR, RF
- Analiza pierwiastkowa: ICP-MS, ICP-OES, AAS
- Analiza powierzchni: XPS, Auger, UPS, ISS
- Analiza wielkości cząstek
- Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją energii: EDX
- Obrazowanie i mikroskopia chemiczna: MS, FTIR, XPS, Auger, iMScope, MALDI-TOF-TOF
- Obrazowanie aktywności mózgu: fNIRS
- Przygotowanie próbek: zateżanie, osuszanie: TurboVap, DryVap, ekstrakcja SPE i na dyskach
- Urządzenia do ekstrakcji w stanie nadkrytycznym: SFE
- Oprogramowanie chromatograficzne Quality by Design, Analytical Intelligence, Peak Intelligence, biblioteki widm UV-VIS oraz MS
- Maszyny wytrzymałościowe, twardościomierze, ultrazwycie kamery
- Kolumny i akcesoria chromatograficzne



SHIM-POL A.M. Borzymowski

E. Borzymowska-Reszka, A. Reszka, Spółka Jawna, ul. Lubomirskiego 5, 05-080 Izabelin
tel. 22 20 60 900, e-mail: biuro@shim-pol.pl

www.shim-pol.pl

■ WSPARCIE TECHNICZNE



■ PERSONALIZOWANIE SZKOLENIA
GRUPOWE I INDYWIDUALNE

■ CYKLICZNE SZKOLENIA W RAMACH
AKADEMII CHEMII ANALITYCZNEJ



■ SZKOLENIA I TESTY
W NASZYCH LABORATORIACH
(Kraków, Poznań, Warszawa)

■ WARSZTATY
Z OPROGRAMOWANIEM



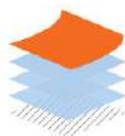
Reaxys® Academic Edition
For Every Chemist

Accelerate Your Chemistry Research

Reaxys Academic Edition provides unparalleled levels of flexibility and access to **all its features in one place** allowing researchers and students expand their research interest with confidence and ease



Reaxys Academic Edition keeps your research relevant with:



Reliable and accurate chemical data excerpted from 16000 journals, with 500M searchable experimental properties, functional beyond chemistry as a subject area



The world's largest medicinal chemistry database, with 41+ million bioactivity data points, to achieve rapid hit identification and lead optimization



Reaxys Predictive Retrosynthesis - a best-in-class innovation redesigned for synthetic and medicinal chemists, to boost success rates in synthesis route design and prediction



Navigate through patent documents from 105 offices and more than 150 patent classes, to find relevant information regarding the novelty of your research with ease. Reaxys covers more than other chemical databases, with new patents, abstracts, and claims available 5 days after publication.

To learn more about how Reaxys can support you, get in touch

Contact us

<https://www.elsevier.com/solutions/reaxys/higher-education>

ELS Copyright image courtesy of The Image Library. The Product is a service mark of Elsevier Inc. Copyright © 2022 Elsevier B.V.



• WYPOSAŻENIE • ODCZYNNIKI • URZĄDZENIA •



Twój partner w laboratorium

...już od 25 lat!

Zapewnij sobie sprzęt najwyższej klasy!

W naszym asortymencie znajdują się już:

- inkubatory CO2
- liczniki i separatory komórek,
- sprzęt do badań w dziedzinie biologii molekularnej,
- wirówki - w tym modele z chłodzeniem,
- pipety, dozowniki, biurety i titraty,
- chłodziarki farmaceutyczne i laboratoryjne,
- kostkarki do lodu,
- komory laminarne wszystkich klas bezpieczeństwa,
- systemy do produkcji wody ultra-czystej,
- myjki i homogenizatory ultradźwiękowe,
- mieszadła i homogenizatory mechaniczne,
- płyty grzejne i termocyklery,
- wytrząsarki i vorteksy,
- wyparki i kontrolery próżni,
- ciepłarki i inkubatory mikrobiologiczne,
- meble laboratoryjne do stref czystych,
- spektrofotometry oraz wiele innych.

*zapraszamy
do kontaktu:*

Labo24 Sp. z o.o.
ul. Gen. Sowińskiego 5
44-100 Gliwice
tel. +48 32 230 57 12 do 14
labo24@labo24.pl
www.labo24.pl



Rozszerzamy naszą ofertę o materiały zużywalne i nowoczesne urządzenia do Life Science!

**Nowości
w Labo24
i na polskim
rynku!**

Zapewniamy nowoczesne rozwiązania, które podniosą standardy każdego laboratorium.



Zeskanuj po więcej informacji!



Poznaj
pełną ofertę.



ODKRYJ wagi laboratoryjne
stworzone przez **RADWAG**

radwag.com



Single Crystal Diffraction

D8 Venture
D8 Quest

SC-XRD



X-Ray Diffraction

D8 Discover
D8 Advance
D8 Endeavor
D6 Phaser

XRD



X-Ray Fluorescence

S8 Tiger
S6 Jaguar
S2 Puma
S2 Polar

XRF



X-Ray Experts.
Official Distributor of Bruker AXS

Twoje ulubione produkty od Phenomenex!

Pełna gama rozwiązań do HPLC, GC i przygotowania próbek, od skali nano do prep.



Lepsza wydajność,
lepsza separacja



SPE nigdy nie
było tak proste



Wytrzymałość
i stabilność pH



Rozwiązanie do
filtracji



Kolumny do każdej
metody GC



Kolumna UHPLC o
największej retencji



Biocząsteczki bez
tajemnic



Pełny zakres
selektywności
i stabilność w wodzie



Aby dowiedzieć się więcej odwiedź naszą stronę!
www.phenomenex.com



Nazwa Sponsora lub Wystawcy	Rodzaj sponsoringu
SHIM-POL	Diamentowy
ELSEVIER	Platynowy
LABO24	Platynowy
RADWAG	Platynowy
LABSOFT	Złoty
PHENOMENEX	Złoty
ABL&E-JASCO	Wystawca
ALCHEM	Wystawca
ALTIUM INTERNATIONAL	Wystawca
ANALITYK	Wystawca
AVANTOR	Wystawca
CEMIS-TECH	Wystawca
CHEMAT	Wystawca
DIAG-MED	Wystawca
HAAS	Wystawca
IKA	Wystawca
LPP EQUIPMENT	Wystawca
MERAZET	Wystawca
MERCK	Wystawca
METROHM	Wystawca
METTLER-TOLEDO	Wystawca
nLAB	Wystawca
PIK INSTRUMENTS	Wystawca
POLYGEN	Wystawca
SPECTRO-LAB	Wystawca
TUSNOVICS INSTRUMENTS	Wystawca
UNI-EXPORT INSTRUMENTS	Wystawca

Wykaz skrótów

Stosowane skróty	Nazwa	Numeracja
WI	wykład inauguracyjny	WI1
WP	wykład plenarny	WP1
W	wykład sekcyjny	S0..XW01
K	komunikat sekcyjny	S0..XK01
P	poster	S0..XP01
FP	flash presentation	
(ustne wystąpienie)	S0..XFP01	
PS	prezentacja sponsora	PS1
S	sekcja	S01 do S10
SG	Sesja specjalna Jubileusz 90. urodzin Profesora Zbigniewa Galusa	SGW1-SGW13
SXFEL	Sesja XFEL	

Laureaci Medali PTChem



Medal im. Jędrzeja Śniadeckiego przyznaje się za wybitne osiągnięcia naukowe w chemii. Jest to najwyższe wyróżnienie Towarzystwa za osiągnięcia naukowe.



Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski, czł. koresp. PAN

Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski w 1995 roku ukończył studia na Politechnice Poznańskiej i uzyskał tytuł magistra inżyniera o specjalności technologia chemiczna organiczna. Dalsze swoje losy naukowe i zawodowe związał z macierzystą uczelnią, gdzie pokonywał kolejne szczeble kariery akademickiej odbywając staże naukowe m.in. we Francji i Niemczech. W 2013 roku otrzymał tytuł profesora nauk chemicznych.

Pasja naukowa, którą od niemal 30 lat konsekwentnie realizuje prof. T. Jesionowski, związana jest ściśle z naukami chemicznymi (chemia), a także inżynieryjno-technicznymi (inżynieria chemiczna, inżynieria materiałowa), które obejmują: projektowanie, charakterystykę i zastosowania zaawansowanych materiałów funkcjonalnych, w tym układów hybrydowych, syntezę inspirowaną biomineralizacją i ekstremalną biomimetykę, biokompozyty i biomateriały, układy pigmentowe, funkcjonalne napełniacze i kompozyty polimerowe, immobilizację enzymów, unieszkodliwianie uciążliwych dla środowiska zanieczyszczeń w wyniku zastosowania procesów adsorpcji, foto- i biokatalizy, chemię koloidów i modyfikację powierzchni, biosensory i nanomedycynę.

Profesor T. Jesionowski był promotorem w 27 przewodach doktorskich, a 6 Jego doktorantów/magistrantów uzyskało najwyższy stopień naukowy; ponadto są profesorami Uczelni, jedna osoba w UPP, a 4 w PP. Z kolei inne osoby wydoktoryzowane przez prof. Jesionowskiego aktualnie odbywały czy odbywają staże podoktorskie w tak prestiżowych instytucjach jak: MIT czy San Diego University (USA), MaxPlanck Institute (Niemcy) i DTU (Dania).

Zwieńczeniem dotychczasowych osiągnięć naukowych prof. Teofila Jesionowskiego było uzyskanie w 2019 roku członkostwa w Polskiej Akademii Nauk.

Dorobek naukowy prof. T. Jesionowskiego składa się z ponad 600 publikacji naukowych, w tym 520 artykułów indeksowanych przez Thomson Reuters JCR. Rezultaty swoich badań publikował m.in. w tak prestiżowych czasopismach jak: Materials Science and Engineering: R: Reports, Advanced Science, Science Advances, Advanced Functional Materials, Biotechnology Advances, Chemical Engineering Journal, Journal of Hazardous Materials, Bioresource Technology, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Science of the Total Environment, Nano Research czy Advances in Colloid and Interface Science. Ponadto prof. T. Jesionowski jest współautorem 31 rozdziałów w monografiach (w tym 24 anglojęzycznych). Jego indeks Hirscha wynosi 61, a cytowania przekraczają 17 tys. (wg bazy SCOPUS) oraz odpowiednio 67 i 21400 wg bazy Google Scholar.

Profesor T. Jesionowski należy do rady naukowej czasopism, m.in. takich jak: Dyes and Pigments, Physicochemical Problems of Mineral Processing, Materials. Jest odpowiedzialny za koordynowanie procesu publikowania w czasopiśmie Scientific Reports (Nature Publishing Group).

W swoim dorobku naukowym ma także 35 patenty (w tym 4 międzynarodowe) oraz 8 wdrożonych technologii. Był lub aktualnie jest kierownikiem 13 oraz głównym wykonawcą 10 projektów oraz grantów badawczych, rozwojowych, celowych oraz europejskich, przyznanych przez: KBN, NCN, NCBiR oraz MNiSW czy w ramach Horizon 2020. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego, American Chemical Society i Akademii Inżynierskiej w Polsce oraz ekspertem NCN, NCBiR oraz F.R.S.-FNRS Belgia, NWO Holandia, Swiss National Science Foundation Szwajcaria i DFG Niemcy.

Profesor Jesionowski wizytował liczne ośrodki i instytucje naukowe na świecie, gdzie wygłaszał wykłady i prelekcje. Obecnie współpracuje z MIT (Massachusetts Institute of Technology), DTU – Duńskim Uniwersytetem Technicznym, University Technology Sydney oraz Kent State University.

Profesor Teofil Jesionowski był wyróżniany czy nagradzany przez liczne instytucje oraz stowarzyszenia. Wśród najważniejszych zaszczytów można wymienić: Nagrodę Naukową Miasta Poznania – indywidualna – 2024 r., Nagrodę Naukową Ministra Nauki – zespołowa – 2024 r., Nagrodę Naukową Samorządu Województwa Wielkopolskiego – indywidualna – 2023 r., Medal im. Jędrzeja Śniadeckiego, przyznawany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne za wybitne osiągnięcia naukowe o światowym znaczeniu w chemii – 2023 rok, Diamentowy Inżynier – nagrodzonym w plebiscycie Przeglądu Technicznego – 2023 r.; Lider pracy Organicznej – THC (2022 rok); Medal Labor Omnia Vincit przyznany przez Towarzystwo im. Hipolita Cegielskiego – 2022 rok; Medal im. Ignacego Mościckiego, przyznany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne za wybitne osiągnięcia z zakresu technologii chemicznej (2021 rok); Medal Stulecia Odzyskanej Niepodległości, przyznany przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej (2019 rok); Złoty Krzyż Zasługi, przyznany przez Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej za zasługi w działalności na rzecz rozwoju nauki (2017 rok); Medal Komisji Edukacji Narodowej (2012 rok). Był także laureatem nagrody naukowej Wydziału IV Nauk Technicznych PAN za zbiór prac „Tlenkowe układy hybrydowe – technologie otrzymywania, właściwości i zastosowania” – 2009 rok oraz beneficjentem stypendium „Start” Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (1999 rok).



Medal im. Stanisława Kostaneckiego przyznaje się za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii organicznej.



Prof. dr hab. Piotr Bałczewski

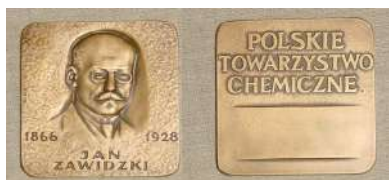
Prof. Piotr Bałczewski ukończył z wyróżnieniem studia łączone na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej oraz w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Dyplom magistra inżyniera ze specjalnością Chemia i Technologia Organiczna oraz specjalizacją Lekka Synteza Organiczna otrzymał broniąc pracy pt.: "Reakcja Hornera-Wittiga ditioacetali aldehydu fosfonomrówkowego z alfa, beta - nienasyconymi związkami karbonylowym", której promotorem był prof. Marian Mikołajczyk. Studia doktoranckie odbył w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie, jako stypendysta PAN. Pracę doktorską pt.: "Fosfoniany zawierające grupy siarko- i krzemoorganiczne - synteza i przemiany", której promotorem był prof. Marian Mikołajczyk obronił w CBMiM PAN. Dwuletni staż podoktorski odbył w Uniwersytecie Wiktorii w Manchester w W. Brytanii, w grupie prof. Johna Arthura Joule'a, pracując nad totalnymi syntezami alkaloidów morza, produkowanymi przez gąbki morskie (aaptamina, diskorhabdina C). Praca habilitacyjna pt.: „Nowa strategia syntezy fosfonianów w oparciu o reakcje 1-,2- i 3-fosfonylo podstawionych rodników z alkenami” uzyskała I Nagrodę w konkursie im. Kemuli Polskiego Towarzystwa Chemicznego (PTChem) na najlepszą pracę habilitacyjną 1997 r. Tytuł profesora otrzymał w 2008 r. Obecnie prowadzi badania naukowe, kierując dwoma zespołami Syntezy Materiałów Funkcjonalnych w CBMiM PAN w Łodzi oraz Badań Strukturalnych i Materiałowych w Uniwersytecie J. Długosza w Częstochowie (UJD). W CBMiM PAN jest koordynatorem Działu Chemii Organicznej składającego się z 5 zespołów badawczych. W ostatnich trzech latach zorganizował Laboratorium Badań nad Nowymi Formulacjami Lekowymi (UJD), Laboratorium Badań Optycznych (CBMiM PAN) oraz Laboratorium Badań Ekotoksykologicznych (UJD i CBMiM PAN), których pracami kieruje, współpracując z przemysłem krajowym. Prace badawcze w ramach wspólnych projektów wdrożeniowych przyczyniły się do wprowadzenia na rynek dwóch produktów: preparatu superhydrofobowego oraz beta-glukanu z owsa, biopolimeru o działaniu przeciwnowotworowym. Był kierownikiem kilkudziesięciu zespołów badawczych w ponad 20 krajowych projektach finansowanych przez instytucje europejskie, rządowe, regionalne oraz w dwóch projektach z firmą amerykańską. Jego zainteresowania badawcze koncentrują się na syntezie organicznej i heteroorganicznej, chemii farmaceutycznej, materiałowej i ekotoksykologicznej. Łącznie opublikował 157 prac naukowych, 30 patentów i zgłoszeń patentowych, w tym 21 (UPRP) i 9 (EPO i WIPO/PCT walidowanych w UE i USA).

Działalność w Polskim Towarzystwie Chemicznym (PTChem) obejmuje 21-letnią aktywność we władzach krajowych Towarzystwa, jako I-szy wiceprezes i wiceprezes w 4 kadencjach, przewodniczący Komisji Spraw Zagranicznych, Komisji Nagród PTChem za osiągnięcia naukowe, Komisji Nagród PTChem za najlepszy doktorat, Komisji Nagród PTChem za najlepszą pracę dyplomową, Komisji PTChem Medali i Wyróżnień, członek Sekcji Chemii Heteroorganicznej, Sekcji Chemii Organicznej, członek Komitetu Terminologii Chemicznej, założyciel i współredaktor czasopisma informacyjnego PTChem dla zagranicy e-Bulletin; przedstawiciel PTChem w Radach Właścicieli czasopism:

Chemistry. A European Journal (Wiley, 2000-2015), Analytical Bioanalytical Chemistry (ABC, Springer), Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP, Royal Society of Chemistry) (oba 2000-2018), przedstawiciel PTChem do ChemSocPub Europe (Chemical Publishing Society Europe, 2000-2018).

Nagrody i wyróżnienia międzynarodowe:

- Medal J. Hanuša Czeskiego Towarzystwa Chemicznego za rozwój chemii fosfonianów i rodników fosfonianowych, Brno, Czechy - 2002 (<http://www.csch.cz/o-spolecnosti/oceneni/hanusova-medaile/>).
- Tytuł The ChemPubSoc Europe Fellow - najwyższe międzynarodowe wyróżnienie ChemPubSoc Europe (Chemistry Europe), przyznawane chemikom europejskim, co 2 lata przez 15 edytorów czasopism europejskich i 16 prezesów europejskich towarzystw chemicznych, Liverpool, Anglia - 2018 ([http://www.organ.su.se/bo/Filer/Fellow CPSE 2018. pdf](http://www.organ.su.se/bo/Filer/Fellow%20CPSE%202018.pdf)) oraz (<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/hub/fellows>).
- Nagrody i wyróżnienia krajowe:
- Złoty Krzyż Zasługi - 2013;
- Medal Zespołu Szkół Ponadgimnazjalnych im. Braci Kostaneckich w Zagórowie za krzewienie pamięci o prof. St. Kostaneckim, 2015, Zagórow;
- Medal Okolicznościowy 59. Zjazdu PTChem Poznań - 2016;
- Medal Komisji Edukacji Narodowej - 2016;
- Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski „Polonia Restituta” - 2021;
- Śląska Nagroda Naukowa - przyznana przez dziewięć śląskich uczelni wyższych za osiągnięcia uzyskane w ciągu 2 lat poprzedzających rok przyznania nagrody, 2021;
- Nagroda Ministra Nauki i Edukacji za znaczące osiągnięcia w działalności naukowej, 2022;
- Nagroda Miasta Łodzi, indywidualna za osiągnięcia naukowe w ciągu ostatnich 5 lat, 2024 r.



Medal im. Stanisława Kostaneckiego przyznaje się za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii organicznej.



Prof. dr hab. Michał K. Cyrański

Prof. dr hab. Michał K. Cyrański jest związany z Uniwersytetem Warszawskim od 1994r. Tytuł profesora nauk chemicznych otrzymał w 2014r. Jego główne zainteresowania naukowe związane są z chemią strukturalną małych układów organicznych m.in. cyklicznych układów π -elektronowych, cukrów, chemią supramolekularną kwasów boronowych, inżynierią krystaliczną - w szczególności w odniesieniu do klatratów gazów i cieczy, rentgenowską analizą strukturalną, krystalochemią, efektem podstawnikowym, modelowaniem molekularnym (ab initio), strukturalnymi i energetycznymi aspektami charakteru aromatycznego układów π -elektronowych, definicją aromaticzności. Jest współautorem m.in. ponad 180 prac oryginalnych, 14 prac przeglądowych oraz książki *Aromaticity and Antiaromaticity: Concepts and Applications* (Wiley, 2023). Jego prace są cytowane ponad 7700 razy, indeks Hirscha wynosi 38. Wielokrotnie wygłaszał wykłady w kraju i zagranicą. Za działalność naukową był wielokrotnie nagradzany m.in. Nagrodą Polityki, Nagrodą im. Wojciecha Świętosławskiego Oddziału Warszawskiego PTCh oraz Nagrodą Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcie naukowe prowadzące do tytułu profesora. Wypromował 7 doktorów. W latach 1998-2000 pełnił funkcję sekretarza Zarządu Głównego PTCh. Przez dwie kadencje (1996-1997 oraz 2004-2006) był członkiem ZO Warszawskiego PTCh. Następnie w okresie 2010-2012 był członkiem Głównej Komisji Rewizyjnej a w latach 2013-2015 ponownie członkiem ZG PTCh. Trzykrotnie był wybrany do Komitetu Krystalografii PAN (2016-2020, 2020-2023 i 2024-2028). Od 2021 roku jest dyrektorem Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych w Uniwersytecie Warszawskim.



Medal im. Jana Harabaszewskiego przyznaje się za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie dydaktyki chemii lub za wybitną działalność z zakresu praktyki dydaktyki chemii, a także, w szczególnych przypadkach, za prace popularyzatorskie i organizacyjne w tym zakresie.



Prof. dr hab. Martin Bílek

Martin Bílek ukończył Wydział Edukacji w Hradec Králové w zakresie nauczania chemii i fizyki, uzyskał doktorat z pedagogiki ze szczególnym uwzględnieniem dydaktyki chemii na Wydziale Edukacji Uniwersytetu Karola w Pradze oraz habilitację i inaugurację w zakresie teorii nauczania chemii na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Mateja Bela w Bańskiej Bystrzycy.

Obecnie pracuje na Wydziale Edukacji Uniwersytetu Karola, gdzie pełnił kolejno funkcje kierownika Katedry Chemii i Dydaktyki Chemii, prodziekana ds. nauki i badań oraz prodziekana ds. kształcenia ustawicznego i kształcenia na odległość. Wcześniej pracował na uniwersytetach w Czechach (Uniwersytet w Hradec Králové, Uniwersytet Jana Ewangelisty Purkyniego w Ústí nad Labem) i za granicą (NTNU Trondheim w Norwegii, Uniwersytet w Mariborze w Słowenii, Uniwersytet Mateja Bela w Bańskiej Bystrzycy i Uniwersytet Konštantína Filozofa w Nitrze na Słowacji). Ma ścisłe powiązania i współpracuje z wieloma polskimi wydziałami uniwersyteckimi zajmującymi się nauczaniem chemii oraz, w szerszym kontekście, nauczaniem nauk ścisłych i inżynierskich, a mianowicie z Uniwersytetem Jagiellońskim w Krakowie, Uniwersytetem Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetem Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie, Uniwersytetem Opolskim, Uniwersytetem Pedagogicznym w Krakowie i innymi.

W swojej działalności zawodowej zajmuje się głównie dydaktyką chemii, a jego szersze zainteresowania zawodowe obejmują dydaktykę przedmiotów ścisłych i technicznych, metodologię poznania w kształceniu chemii i nauk przyrodniczych, pedagogiczne i dyscyplinarne badania dydaktyczne, wykorzystanie ICT w edukacji chemicznej oraz inne obszary związane z edukacją i informatyką stosowaną.

Jest członkiem wielu stowarzyszeń zawodowych, rad naukowych i komitetów eksperckich, np. jest członkiem komisji ad-hoc ds. nauczycieli i dyscyplin pedagogicznych Narodowego Biura Akredytacji Szkolnictwa Wyższego Republiki Czeskiej i Słowackiej Agencji Akredytacji Szkolnictwa Wyższego, wiceprzewodniczącym Komitetu Grupy ds. Edukacji Chemicznej Czeskiego Towarzystwa Chemicznego, członkiem Rady Programowej Europejskiego Centrum Kształcenia Ustawicznego i Aplikacji Multimedialnych Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie, członek rad naukowych uniwersytetów i wydziałów w Czechach i na Słowacji, członek rad wydziałowych studiów doktoranckich koncentrujących się na dydaktyce chemii i dydaktyce nauk przyrodniczych, członek komitetów naukowych zagranicznych i krajowych konferencji poświęconych nauczaniu chemii i nauk przyrodniczych itp.

Jest lub był badaczem w krajowych i zagranicznych projektach badawczo-rozwojowych, np. MOST z programu Horyzon 2020, MaSciL z 7 Programu Ramowego UE, GEM z programu UE LC, kilku projektach Agencji Grantowej Republiki Czeskiej (np. Uczenie się z poglądu graficznego lub

Możliwości i ograniczenia interakcji środowiska rzeczywistego i wirtualnego we wczesnej edukacji przyrodniczej) i Agencji Technologicznej Republiki Czeskiej (np. BEDOX - Ocena procedur bezpiecznego praktycznego nauczania chemii w szkołach lub DigiEnvo - Cyfrowe zasoby edukacyjne dla rozwoju kompetencji środowiskowych konsumentów), projekty mobilności Erasmus+ i inne.

Publikował w czasopismach poświęconych edukacji chemicznej/przyrodniczej i informatyce stosowanej, jest autorem kilku monografii, np. „Dydaktyka chemii - badania i nauczanie”, „W kierunku wirtualizacji szkolnych zajęć eksperymentalnych”, „Psychogenetyczne aspekty dydaktyki chemii, Interakcja środowiska rzeczywistego i wirtualnego we wczesnej edukacji: tradycja i wyzwania” oraz „Edukacja przyrodnicza w społeczeństwie informacyjnym”.

Odbył szereg międzynarodowych staży badawczych i dydaktycznych, m.in. na Uniwersytecie w Erlangen/Norymberdze i Uniwersytecie w Paderborn w Niemczech, Children's Resources International New York w Keszthely na Węgrzech, Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie, Uniwersytecie Opolskim, Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i Uniwersytecie Pedagogicznym w Krakowie w Polsce, Uniwersytecie w Siauliai na Litwie, Uniwersytecie w Jaen w Hiszpanii, National Chiayi University, Chiayi na Tajwanie i innych.

W 2020 r. został laureatem Nagrody Wilema Baura, przyznawanej przez Czeskie Towarzystwo Chemiczne za wieloletnią pracę i wkład w dziedzinie chemii.



Medal im. Bogusławy i Włodzimierza Trzebiatowskich przyznaje się za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii nieorganicznej.



Prof. dr hab. Grażyna Stochel

Profesor Grażyna Stochel swoją karierę naukową związała z Uniwersytetem Jagiellońskim. Staże podoktorskie odbyła w RFN (Uniwersytet Goethego we Frankfurcie nad Menem) oraz uniwersytetach we Włoszech (Ferrara, Padwa i Bolonia). Jako stypendystka Fundacji Aleksandra von Humboldta prowadziła badania w uniwersytetach we Frankfurcie nad Menem, Witten-Herdecke, Regensburgu i Erlangen-Nürnberg). Przez wiele lat była profesorem wizytującym w Uniwersytecie i Instytucie CNRS w Orleanie we Francji. Jest członkiem rzeczywistym Polskiej Akademii Nauk oraz członkiem Academia Europaea.

Zainteresowania badawcze Profesor Grażyny Stochel dotyczą interdyscyplinarnych zagadnień z obszarów chemii koordynacyjnej, bionieorganicznej, fotochemii, niekonwencjonalnych technik badania mechanizmów reakcji czy zaawansowanych materiałów do wykorzystania w innowacyjnych strategiach medycznych i środowiskowych. Dorobek naukowy Profesor obejmuje ok. 300 publikacji, współautorstwo i/lub współredakcję książek i podręczników oraz licznych prezentacji naukowych. Jest współautorem kilkunastu patentów międzynarodowych. Należy do grona najczęściej cytowanych na świecie naukowców (TOP 2%, ranking opracowany przez Elsevier i Uniwersytet Stanforda, lata 2020-2023).

Profesor kierowała jak i brała udział w realizacji kilkadziesiątu grantów badawczych krajowych i międzynarodowych oraz była przedstawicielem Polski w trzech europejskich programach COST z zakresu nauk chemicznych i nauk o życiu. Od wielu lat kieruje pracą Zespołu Fizykochemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej oraz Wydziałowej Pracowni Fotolizy Błyskowej na Wydziale Chemii UJ. Wypromowała 28 doktorów w obszarze chemii koordynacyjnej i bionieorganicznej. W kierowanych przez nią laboratoriach staże i wizyty naukowe odbyło wielu młodych ale i doświadczonych naukowców z krajowych i zagranicznych ośrodków naukowych. Szczególnie intensywna współpraca dotyczyła grup badawczych z Uniwersytetów we Frankfurcie, Regensburgu, Erlangen-Nürnberg, Utrechcie, Orleanie, Nancy, Ferrarze, Bolonii, Coimbrze, Barcelonie, Debreczynie, Saragossie. Profesor jest/była członkiem wielu Komitetów Naukowych oraz współorganizatorem licznych międzynarodowych i krajowych konferencji, w tym: International Committee of Symposia on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC, 1995-2015), International Stirring Committee of Central European Conferences “Chemistry towards Biology” (CTB, od 2001-), Inorganic Reaction Mechanisms Group of the Royal Society of Chemistry (1995-2012), Stirring Committee European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms (ECIRM, od 2013-); Molecules and Light (od 2011-), Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej (od 2012-). Jest/była członkiem Rad Naukowych Instytutów PAN: Chemii Bioorganicznej; Katalizy i Fizykochemii Powierzchni oraz Chemii Fizycznej. Przez osiem lat była członkiem International Advisory Board Coimbra Chemistry Centre w Portugalii. Była współinicjatorką i członkiem Rady Naukowej Krakowskiego Konsorcjum Naukowego „Materia-Energia-Przyszłość” zrzeszającego pięć instytucji naukowych (w tym

Wydział Chemii UJ), które uzyskało status Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW). Zainicjowała i współtworzyła polsko-francuskie studia z chemii biologiczne oraz międzyinstytutowe, interdyscyplinarne studia doktoranckie z pogranicza nauk ścisłych i medycznych. Uczestniczyła w pracach sieci European Chemistry Thematic Network (ECTN), a także w pracach zespołu ekspertów Uniwersyteckiej Komisji Akredytacyjnej.

Powierzano Jej różne funkcje w macierzystej Uczelni oraz gremiach krajowych i zagranicznych. Między innymi została wybrana do pierwszej Rady Uczelni Uniwersytetu Jagiellońskiego, była członkiem Senatu UJ (pięciokrotnie), Dziekanem Wydziału Chemii UJ (dwukrotnie) a wcześniej prodziekanem tego wydziału (dwukrotnie). Na arenie krajowej została wybrana do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów, (2016-2019), a następnie do Rady Doskonałości Naukowej (2019-2023 i 2024-2027). W 2019 roku została wybrana na członka Prezydium Komitetu Chemii PAN a w 2022r. członka Prezydium Krakowskiego Oddziału PAN. W maju tego roku została wiceprzewodniczącą Komitetu Chemii PAN.

Za swoją pracę naukową i organizacyjną prof. Grażyna Stochel otrzymała wiele nagród i wyróżnień, między innymi: nagrodę oddziału Inorganic Reaction Mechanism Group of the Royal Society of Chemistry; prestiżową Nagrodę Rektora UJ „Laur Jagielloński” za wybitne osiągnięcia naukowe; nagrody Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz indywidualne i zespołowe nagrody Rektora UJ. W 2012 roku otrzymała Medal Komisji Edukacji Narodowej. Została również uhonorowana prestiżowymi wykładami i medalami przez różne jednostki i stowarzyszenia naukowe : „De Chimie Gedanensi Bene Meritus (Uniwersytet w Gdańsku), Medal „Sapientia Sat” Stowarzyszenia im. J. Śniadeckiego, K.Olszewskiego i Z.Wróblewskiego, wykład im. Profesora Antoniego Basińskiego (Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika w Toruniu) oraz Medal „Scientiae et Tempori Futuro” w uznaniu zaangażowania w powstanie nowej siedziby Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. W 2022 r. została uhonorowana Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski.



Medal im. Wiktora Kemuli przyznaje się za wybitne osiągnięcia naukowe w zakresie chemii analitycznej.



Prof. dr hab. Danuta Baralkiewicz

Absolwentka chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, chemik analityk. Członek z wyboru Komitetu Chemii Analitycznej PAN, przewodnicząca zespołu Chemometria i Metrologia Chemiczna KChA PAN, v-ce przewodnicząca zespołu Analizy Spektralnej KChA PAN. Członek European Virtual Institute of Speciation Analysis. Autoryzowany wykładowca z zakresu Metrologii in Chemistry, Europejska Federacja Nauczycieli Akademickich w dziedzinie Metrologia w Chemii. V-ce prezes Polskiego Towarzystwa Magnezologicznego im. Juliusza Aleksandrowicza.

Profesor wizytujący w China University of Geosciences, Wuhan, China, 2007 i University College of Cape Breton, Sydney, Nova Scotia, Canada, 2001. Przebywała także na krótkoterminowych pobytach w European Commission JRC IRMM, Geel Belgia, od 2004 do 2016, 4 razy w każdym roku.

Zainteresowania naukowe koncentruje głównie na opracowywaniu i optymalizacji nowych metod analitycznych dotyczących oznaczania różnorodnych składników w próbkach środowiskowych, biologicznych, żywności oraz płynach i tkankach ustrojowych. Przed uzyskaniem habilitacji zajmowała się przede wszystkim opracowaniem nowych metod analitycznych dotyczących oznaczania różnorodnych składników wody, które wdrażane do norm polskich, umożliwiły ocenę stanu czystości wody do picia, wód powierzchniowych, podziemnych i mineralnych. Po habilitacji poszerzyła swoje zainteresowania analityczne o zastosowanie spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), zaawansowanych technik sprzężonych (HPLC/ICP-MS) oraz ablacji laserowej połączonej z ICP-MS do oznaczania śladowych składników nieorganicznych w różnych obiektach (próbki środowiskowe, żywności, biologiczne i kliniczne). W 2003 roku utworzyła Pracownię Analizy Spektroskopowej Pierwiastków, przekształconą w Zakład Analizy Śladowej, w której do 2000 r. była kierownikiem. Podczas aktywności w zakładzie przeprowadzono następujące promocje naukowe: 3 prace habilitacyjne; 9 ukończonych rozpraw doktorskich; 80 prac magisterskich i 30 prac licencjackich. Aktywnie uczestniczy w europejskim programie TrainMiC, poświęconym budowaniu infrastruktury metrologicznej oraz szerzeniu wiedzy w zakresie metrologii chemicznej. Opublikowała około 120 artykułów naukowych w prestiżowych czasopiśmie z listy JCR (w tym 60 związanych ze spektrometrią mas), jest autorem i redaktorem kilku monografii poświęconych analizie śladowej ze szczególnym uwzględnieniem analizy specyjnej, a także dba o popularyzację nauki, publikując prace w fachowych czasopiśmie analitycznych. Prezentuje swoje prace na prestiżowych konferencjach naukowych na trzech kontynentach: International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (Hamburg, 2006; Gdańsk, 2008); Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Bangkok, 2006), European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry (Graz, 2009; Saragosa, 2011; Kraków, 2013, Pau, 2019) International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (Guelph, Canada, 2001; Uppsala, 2003; Pekin, 2007), Nordic Conference on Plasma Spectrochemistry (Loen, Norway, 2010), BNASS/TraceSpec - The TANDEM Conference (University of Aberdeen, Scotland, 2014), Ionisation Principles in Organic and Inorganic Mass Spectrometry Conference, (Longyearbyen, Svalbard, Norway, 2015). World Congress on MASS SPECTROMETRY, (London, 2017, UK; Roma, 2018).



Medal im. Ignacego Mościckiego przyznawany jest za wybitne osiągnięcia z zakresu technologii chemicznej.



Prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Działalność naukowa Profesora Wieczorka dotyczy projektowania, syntezy i badania właściwości materiałów stosowanych w chemicznych źródłach prądu. W początkowym etapie swojej kariery naukowej Profesor Wieczorek zajmował się tematyką kompozytowych polimerowych elektrolitów będąc jednym z pionierów prac w tej dziedzinie. Profesor Wieczorek udowodnił, że wzrost przewodności jonowej kompozytu wiąże się ze zmianami stopnia krystaliczności polimerowej matrycy. Bazując na tym odkryciu profesor opracował teorię opisującą mechanizm przewodnictwa jonowego w polimerowych kompozytach, która do tej pory jest wykorzystywana do projektowania nowych generacji materiałów kompozytowych. Kolejnym osiągnięciem profesora jest zaprojektowanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych niewodnych protono przewodzących żeli stosowanych z powodzeniem w ogniwach elektrochromowych i kondensatorach wysokiej pojemności działających w niskich temperaturach do -50°C .

W ostatnim okresie prace profesora koncentrują się na opracowaniu nowej generacji soli litowych zawierających aniony Huckla jako komponentów elektrolitów stosowanych w ogniwach litowo-jonowych. Elektrolity zawierające sole z anionami Huckla wykazują wysokie wartości liczby przenoszenia kationu litowego i mniejszą zdolność do asocjacji w porównaniu do elektrolitów dostępnych handlowo. Użycie soli Huckla powoduje zmniejszenie skutków rozkładu elektrolitu - termicznego i pod wpływem zanieczyszczeń, w związku z tym powoduje zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania akumulatorów, wydłużenie życia akumulatora średnio o 2-3 razy, co powoduje zmniejszenie zapotrzebowania przemysłu na surowce. Grupa Profesora Wieczorka opracowała też nowe generacje dodatków służących, jako składniki elektrolitu, do tworzenia stabilnych warstw międzyfazowych elektroda – elektrolit. Zastosowanie tych dodatków zawierających organiczne związki siarki przyczynia się do dalszej redukcji zawartości fluoru w elektrolicie. Stosowane dotychczas dodatki zawierały organiczne związki fluoru. Analiza obliczeniowa, porównana z wynikami eksperymentalnymi pozwoliła na prześledzenie procesu formowania warstwy pasywnej, a także ukazania ich skuteczności w stabilizacji baterii, zarówno z elektrolitem komercyjnym, jak i opartym na soli Huckla - LiTDI.

Członek Honorowy PTChem



Prof. dr hab. Krzysztof Matyjaszewski

J. C. Warner University Professor of Natural Sciences and Director,
Center for Macromolecular Engineering, Carnegie Mellon University

Urodził się w 1950 r. w Konstancynie k/Łodzi. Ukończył liceum ogólnokształcące w Żelowie, studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, a także w Instytucie Petrochemicznym w Moskwie, gdzie uzyskał dyplom magistra inżyniera w 1972 r. W tym samym roku został zatrudniony w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk (CBMiM PAN) w Łodzi w zespole profesora Stanisława Penczka. Stopień doktorski otrzymał w CBMiM PAN w 1976 r. za pracę na temat kationowej polimeryzacji tetrahydrofuranu. W latach 1977/1978 przebywał na jednorocznym stażu podoktoranckim na Uniwersytecie Floryda w Gainesville w zespole profesora George'a Butlera, pracując nad polimeryzacją triazolinodionów oraz cyklopolimeryzacją. Po powrocie do Polski kontynuował pracę w CBMiM PAN w dziedzinie polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia. Badanie te stanowiły temat jego rozprawy habilitacyjnej, którą obronił w 1985 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W latach 1984-1985 pracował na Uniwersytecie Paryskim, a od 1985 r. na Uniwersytecie Carnegie Mellon w Pittsburgu, gdzie w 1993 r. uzyskał stanowisko profesora zwyczajnego (full professor). W latach 1994-1998 był dziekanem Wydziału Chemicznego tej uczelni, a w 1998 r., „odziedziczył” tytuł „J.C. Warner Professor of Natural Sciences”, po laureacie nagrody Nobla Johnie Pople'u. W 2004 r. otrzymał najbardziej prestiżowy tytuł „University Professor” na Uniwersytecie Carnegie Mellon.

Profesor Matyjaszewski kontynuuje pracę w CBMiM PAN w Łodzi oraz na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest również profesorem na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Petrochemicznej na uniwersytecie stanowym w Pittsburgu.

W 1995 roku prof. Matyjaszewski opracował technikę polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ang. Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), która obecnie uważana jest za jedną z najbardziej uniwersalnych, kontrolowanych metod syntezy związków wielkocząsteczkowych o określonej masie cząsteczkowej, wąskim rozrzucie mas cząsteczkowych, szerokimi możliwościami funkcjonalizacji, modulowania składem i architekturą polimerów. Nowa koncepcja zaproponowana wówczas przez prof. Matyjaszewskiego polegała na wydłużeniu czasu życia pojedynczego rodnika poprzez wprowadzenie go odpowiednio w stan uspijony na czas około 1 min, po jego aktywności trwającej około 1 ms. Dzięki takiemu mechanizmowi całkowity czas życia rodnika mógł być przedłużony nawet do kilku dni, podczas gdy w tradycyjnej polimeryzacji wolnorodnikowej wynosił on zaledwie około 1 s.

Opracowana przez prof. Matyjaszewskiego metoda ATRP pozwoliła syntezować, z niespotykaną dotąd precyzją, znane już wcześniej makrocząsteczki, jak również otworzyła drogę do zupełnie nowych układów o skomplikowanych strukturach, takich jak makrocząsteczki w postaci gwiazd, szczotek molekularnych, kopolimerów gradientowych i multiblokowych. Metoda ATRP daje szansę m.in. na prowadzenie procesu polimeryzacji z powierzchni płaskich, porowatych, czy biomolekuł tj. DNA i RNA, co było dotąd nieosiągalne i niewyobrażalne. Szeroki wachlarz możliwych do otrzymania układów za pomocą ATRP sprawił, iż zaczęto uważać ten proces za metodę, z wykorzystaniem której można niemalże „szyć polimery na miarę”. Niewątpliwie prowadzoną przez Prof. Matyjaszewskiego działalność naukową należy rozumieć jako inżynierię makromolekularną, która to dziedzina stanowi istotny zakres nanotechnologii, technologii, jak również nauki o biomateriałach.

Inżynieria makromolekularna to innymi słowy proces, w którym precyzyjna synteza i przetwarzanie polimerów umożliwiają osiągnięcie wymaganych właściwości i w konsekwencji przełożenie ich na poszczególne zastosowania. Powszechnie uważa się, że ta dyscyplina będzie rozwijać się bardzo dynamicznie, jako, że wiele problemów dotyczących istotnych zagadnień pozostaje nadal nie w pełni wyjaśnionymi. Uzyskane materiały z powodzeniem mogą być zastosowane na przykład jako składniki nowej generacji lakierów samochodowych i sprzętu AGD, w elektronice i kosmetyce, czy też dziedzinach biomedycznych.

Wkład zespołu badawczego Matyjaszewskiego w rozwój chemii to ponad 1300 publikacji naukowych, 25 książek oraz 102 rozdziałów w książkach. Na Uniwersytecie Carnegie Mellon w skład jego grupy badawczej wchodziło ponad 80 doktorantów i ponad 150 post-doktorantów. O roli oddziaływania pracy Matyjaszewskiego świadczy liczba cytowań, sięgająca ponad 194 000 wg Google Scholar, co przekłada się na wartość indeksu $h = 210$. Prof. Matyjaszewski założył konsorcja zrzeszające ponad 60 największych firm chemicznych z całego świata. Efektem tej współpracy jest 70 amerykańskich patentów i 18 licencji, na bazie których proces ATRP stosowany jest obecnie w produkcji polimerów w firmach w Japonii, USA oraz Europie.

w międzynarodowym środowisku, co obrazuje liczba przyznanych mu ponad 70 nagród, tj. National Academy of Sciences Award in Chemical Sciences (2023), Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie (2021), Benjamin Franklin Medal in Chemistry (2017), Dreyfus Prize in the Chemical Sciences (2015), Inaugural AkzoNobel North American Science Award (2013), Wolf Prize (2011), Presidential Green Chemistry Challenge Award (2009), czy przyznane przez Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne: Flory Polymer Education Award (2020), Nichols Medal (2020), Chemistry of Materials Award (2019), Overberger Prize (2015), Hermann Mark Award (2011), Applied Polymer Science Award (2011), Cooperative Polymer Research Award (2004) Polymer Chemistry Award (2002) Marvel Creative Polymer Chemistry Award (1995), jak również przez polskie stowarzyszenia: Medal Marii-Skłodowskiej-Curie (2012) oraz Nagroda Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (2004). Ponadto prof. Matyjaszewski otrzymał 13 tytułów doktora honoris causa z Uniwersytetów w Gandawie, Łodzi, Atenach, Moskwie, Tuluzie, Pusan, Paryżu, Haifie, Poznaniu, Padwie, Coimbrze, Heraklion i Rzeszowie.

Prof. Matyjaszewski jest członkiem Polskiej Akademii Nauk, Polskiej Akademii Umiejętności, Amerykańskiej Akademii Nauk, Amerykańskiej Akademii Inżynierii, Amerykańskiej Akademii Wynalazców, jak również członkiem Australijskiej, Europejskiej, Węgierskiej i Gruzińskiej Akademii Nauk.



Prof. dr hab. Izabela Nowak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Całokształt dorobku naukowego, badawczego i dydaktycznego prof. dr hab. Izabeli Nowak świadczy o jej talencie naukowym, zaś ostatnie lata działalności na rzecz Polskiego Towarzystwa Chemicznego pozwoliły na podniesienie prestiżu naszego Towarzystwa. Jest bardzo dobrym organizatorem badań naukowych, wspaniałym dydaktykiem cenionym przez studentów oraz świetnym popularyzatorem nauki. Prof. Izabela Nowak posiada wybitne osiągnięcia i zasługi w pracy naukowo-badawczej w zakresie chemii stosowanej, w szczególności produkcji kosmetyków. Jest współautorką 9 patentów krajowych oraz dwóch zgłoszeń patentowych europejskich, wielu opracowań technologicznych, zaś jej współpraca z przemysłem zaowocowała wieloma wdrożeniami (współpraca z ponad 20 firmami kosmetycznymi), m.in. w roku 2021 na rynek trafił przebadany konserwant wystarczający do produkcji 2 mln kg masy kosmetycznej rocznie, zaś 45 tys. sztuk kosmetyków powstało w ramach współpracy z firmą LaQ. (2019-2022).

Prof. Izabela Nowak uzyskała w 1993 roku tytuł magistra na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (UAM) na kierunku chemia. Pracę magisterską wykonywała na Uniwersytecie w Reading (UK), gdzie przebywała przez okres IX.1992-VII.1993. Promotorem pracy magisterskiej był prof. David A. Rice, który wprowadził ją w arkana wiedzy o związkach niobu oraz zaszczepił żyłkę naukowca szukającego z ogromną pasją rozwiązań rodzących się problemów badawczych. Na krystalizację zainteresowań naukowych miała ogromny wpływ osobowość późniejszego promotora pracy doktorskiej – prof. dr hab. Marii Ziółek (UAM). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 1997 r., a doktora habilitowanego nauk chemicznych w 2006 r. – na Wydziale Chemii UAM. W początkowym okresie badań w ramach pracy doktorskiej prof. Nowak zajmowała się wprowadzaniem niobu w pozycje pozaszkieletowe zeolitów, by w końcu zająć się zagadnieniami związanymi z syntezą nowych materiałów porowatych. Z kolei rozprawa habilitacyjna (nagrodzona Nagrodą Prezesa Rady Ministrów w 2008 r.) dotyczyła oprócz syntezy i charakterystyki także właściwości katalitycznych nanoporowatych materiałów przeznaczonych do procesów utleniania w fazie ciekłej. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora habilitowanego prof. Nowak rozpoczęła tworzenie własnego zespołu badawczego. W 2014 uzyskała tytuł naukowy profesora.

W latach 2006-2016 była opiekunem specjalności Chemia Kosmetyczna na kierunku chemia, a od 2009 roku jest kierownikiem Zakładu Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM. Te nurty badawczo-dydaktyczne przeplatają się w ostatnich latach jej kariery zawodowej. Prowadzone przez nią badania naukowe podzielić można na następujące grupy: analityka chemiczna przeznaczona do celów chemii kosmetycznej; potencjalne wykorzystanie nanomateriałów w procesach adsorpcyjnych, w tym do celów medycznych, katalityczna synteza wysokowartościowych chemikaliów. Wypromowała 15 doktorów (w tym dwóch na Uniwersytecie Medycznym w Poznaniu oraz jednego wdrożeniowego z zakresu kosmetyków na UAM). Dalsze badania prowadzone przez 6 doktorantów wdrożeniowych z przemysłu kosmetycznego i chemii gospodarczej w toku.

Przebywała wielokrotnie na stażach naukowych - w roku 2001 na rocznym stażu naukowym w Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, University of Liverpool, UK (Rohm&Haas stipend), w 2003 roku na stypendium Fulbrighta w Kent State University (KSU), zaś w 2007 była stypendystką Fundacji Kościuszkowskiej (ponowny pobyt w KSU). Była kierownikiem (8) lub wykonawcą (13) wielu projektów centralnie koordynowanych (KBN/MNiSW/NCN/NCBiR, FNNP i innych). Od 2006 roku organizuje Seminaria z przemysłem kosmetycznym, a także współorganizowała wiele konferencji zagranicznych w Poznaniu (np. Group 5 Conference, Baltsilica-2014, COST Action

CM1104, Certification Meetings Chemlab-II). Była także wielokrotnie zapraszana do komitetów naukowych konferencji (np. Nanoporous Materials – NANO w Kanadzie). Jest laureatką wielu nagród: Polskiego Klubu Katalizy dla młodych naukowców (1995); naukowej dla Młodych Badaczy Kapituły Naukowej Miasta Poznania (1998); Fundacji im S. Batorego (1999), Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej (1999), Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (2005); nagrody Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego/IUPAC „Distinguished Women in Chemistry / Chemical Engineering” (2011), Medalu Okolicznościowego PTChem (2015) oraz kilkakrotnie Rektora UAM. Odznaczona Medalem Komisji Edukacji Narodowej (2018) oraz Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski (2023).

Nagrody PTChem

Nagroda PTChem za osiągnięcie naukowe w roku 2023

dr hab. inż. Paulina Kasperkiewicz-Wasilewska, prof. PWr, Wydział Chemiczny,
Politechnika Wrocławska

Nagroda PTChem za wyróżnioną rozprawę doktorską w roku 2023

dr Monika Flejszar, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

Nagroda PTChem za wyróżnioną pracę magisterską w roku 2023

mgr Kacper Muras, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Nagroda im. Jacka Rychlewskiego 2024

mgr Bartosz Tyrcha, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Nagroda im. Jacka Gawrońskiego 2024

mgr inż. Radosław Gaida, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Nagroda im. Bronisława Znatowicza 2024

prof. dr hab. Bogusław Buszewski, Kujawsko Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne
im. prof. Jana Czochrańskiego

Laureaci Medalu Okolicznościowego PTChem

Medal Okolicznościowy i Odznaka Honorowa

prof. dr hab. Iwona Łakomska, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

prof. dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Medal Okolicznościowy

mgr inż. Jerzy Klimczak – Prezes SITPChem

prof. dr hab. inż. Barbara Becker – Politechnika Gdańska

prof. dr hab. Artur Michalak – Uniwersytet Jagielloński

dr hab. Dagmara Jacewicz, prof. UG – Uniwersytet Gdański

prof. dr hab. Agnieszka Nosal-Wiercińska – Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

dr hab. Paweł Rodziewicz, prof. UJK – Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

Agnieszka Płóciennik – Dyrektor biura ZG PTChem

dr Joanna Drzeżdżon – Uniwersytet Gdański

Renaud Huynh – Dyrektor Musée Curie w Paryżu

dr hab. Tomasz Pospieszny, prof. UAM – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

mgr Ewelina Wajs-Baryła – Wydawnictwo SOPHIA

Wyróżnienie Polskiego Towarzystwa Chemicznego im. Zofii Matysikowej 2023

dr Piotrowska-Falandysz Monika – oddział gdański

mgr Bekas Anna – oddział krakowski

mgr inż. Gawlik Anna – oddział lubelski

mgr Tarczyńska Joanna – oddział łódzki

mgr inż. Osiejewska Beata – oddział poznański

mgr Morawska Barbara – oddział szczeciński

mgr Szczypkowska Anna – oddział warszawski

mgr Wróblewska Małgorzata – oddział wrocławski

Dyplom uznania - Olimpijczycy 2024

(56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO), Rijad, Arabia Saudyjska)

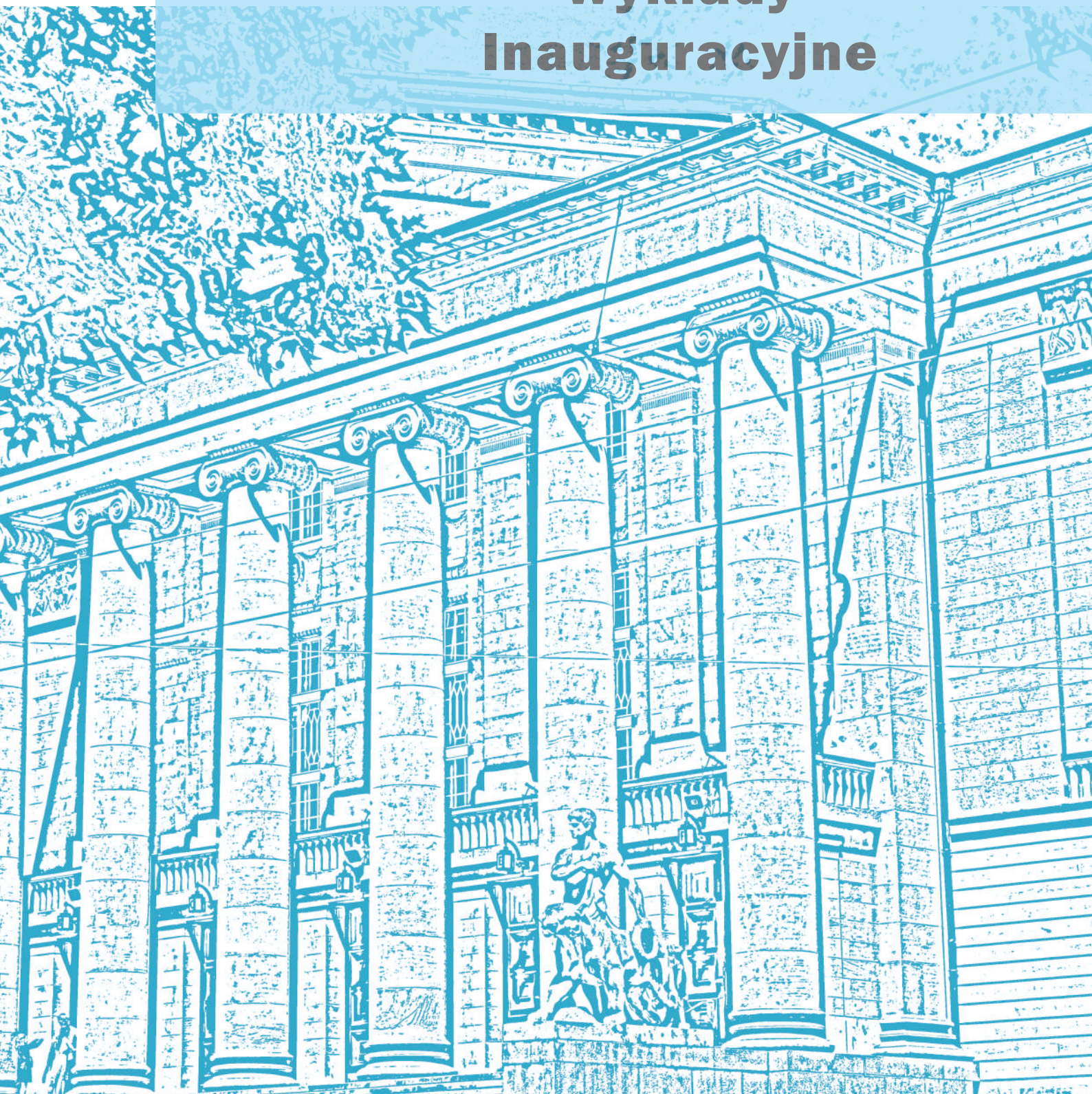
Michał Lipiec, V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie – złoty medal

Piotr Olbryś, XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie – złoty medal

Mikołaj Warda, XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie – srebrny medal

Wiktor Kępiński, II LO im. Mieszka I w Szczecinie – srebrny medal

Wykłady Inauguracyjne





The Art of Building Small from Molecular Switches to Motors

Ben L. Feringa

*University of Groningen, Stratingh Institute for Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands*

The fascinating molecular motors and machines that sustain life offer a great source of inspiration to the molecular explorer at the nanoscale. Among the major challenges ahead in the design of complex artificial molecular systems and is the control over dynamic properties and responsive far-from-equilibrium behavior. Chemical systems and adaptive materials ultimately require integration of structure, organization and function of multi-component dynamic molecular assemblies at different hierarchical levels. A major goal is to achieve and exploit translational and rotary motion. In this presentation the focus is on the dynamics of functional molecular systems as well as triggering and assembly processes. We design switches and motors in which molecular motion is coupled to specific functions. For instance, Photopharmacology offers fascinating opportunities to control biological function by light. Responsive behavior will also be illustrated in self-assembly and responsive materials with a focus on cooperative action, amplification along multiple length scales and 2D and 3D organized systems. The design, synthesis and functioning of rotary molecular motors and machines will be presented with a prospect toward future dynamic molecular systems and materials.

Information on <http://www.benferinga.com>

- Molecular Machines: Nature, September 2015
- Molecular Switches: Chemistry World, June 2016
- Vision statement "Materials in Motion": Adv. Mater. 2020



Początki Poznania w świetle źródeł archeologicznych

Hanna Kóčka-Krenz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Archeologii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 7, 61-614 Poznań, hanna.kocka-krenz@amu.edu.pl.

Źródła pisane dotyczące najstarszych dziejów Poznania są bardzo skromne. Wiedzę o położeniu, kształcie i zabudowie wczesnośredniowiecznego grodu przynoszą badania archeologiczne na Ostrowie Tumskim, zapoczątkowane w 1938 r. Treścią wykładu są ich rezultaty, obrazujące pozycję Poznania w strukturach państwa pierwszych Piastów.

Wykłady Plenarne





Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu

Krzysztof Matyjaszewski

*Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, 15213, USA,
Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Molekularnej, 90-924 Łódź, Poland
Centrum Badan Molekularnych i Makromolekularnych PAN, 90-363 Łódź, Poland
e-mail: matyjaszewski@cmu.edu*

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ang., atom transfer radical polymerization – ATRP) katalizowana kompleksami miedzi, jest jednym z najbardziej wydajnych układów regulacji polimeryzacji rodnikowej metodą inżynierii makromolekularnej. Ostatnio, poziom Cu w ATRP został zredukowany do kilku ppm poprzez zastosowanie nowych układów katalitycznych. Przedstawione będą przykłady syntezy i zastosowań nanostrukturalnych zaawansowanych materiałów polimerowych otrzymanych metodą ATRP.

1. Matyjaszewski, K., Future Directions for Atom Transfer Radical Polymerizations, *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 1775-1778.
2. Hu, X.; Szczepaniak, G.; Lewandowska-Andralojc, A.; Jeong, J.; Li, B.; Murata, H.; Yin, R.; Jazani, A. M.; Das, S. R.; Matyjaszewski, K., Red-Light-Driven ATRP for High-Throughput Polymer Synthesis in Open Air, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 24315-24327.
3. Charmi, G.; Rahimi, M.; Socha, K.; Pham, D. A.; Séguy, L.; Phan, Q. T.; Moldovan, F.; Kozanecki, M.; Matyjaszewski, K.; Banquy, X.; Pietrasik, J., Bottlebrush polymer with dual functionality for osteoarthritis treatment: curcumin delivery and lubrication properties, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 3827-3833.
4. Jeong, J.; Szczepaniak, G.; Das, S. R.; Matyjaszewski, K., Expanding the architectural horizon of nucleic-acid-polymer biohybrids by site-controlled incorporation of ATRP initiators in DNA and RNA, *Chem* **2023**, *9*, 2023.2007.2013.
5. Jeong, J.; Hu, X.; Murata, H.; Szczepaniak, G.; Rachwalak, M.; Kietrys, A.; Das, S. R.; Matyjaszewski, K., RNA-Polymer Hybrids via Direct and Site-Selective Acylation with the ATRP Initiator and Photoinduced Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 14435-14445.
6. Martinez, M. R.; Schild, D.; De Luca Bossa, F.; Matyjaszewski, K., Depolymerization of Polymethacrylates by Iron ATRP, *Macromolecules* **2022**, *55*, 10590-10599.
7. Dworakowska, S.; Lorandi, F.; Gorczyński, A.; Matyjaszewski, K., Toward Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenges, *Advanced Science* **2022**,
8. Matyjaszewski, K., Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706441.



Nowoczesne systemy dostarczania związków aktywnych

Izabela Nowak¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: nowakiza@amu.edu.pl

Nanotechnologia to rewolucyjna dziedzina nauki, która przyniosła niezliczone zastosowania, które zmieniają nasz świat. W dziedzinach od medycyny po kosmetyki ma szczególne znaczenie, ponieważ wprowadza innowacyjne rozwiązania i ulepszenia, które wcześniej były nieosiągalne. Formulacje na bazie lipidów, w tym produkty półstałe typu emulsyjnego, przyczyniły się do znaczących osiągnięć w opracowywaniu leków, w tym szczepionek oraz dostarczaniu terapeutycznych biomolekuł w wielu terapiach. W lekach i kosmetykach stosowane są różne rodzaje nanomateriałów, takie jak nanosomy, liposomy, fulereny, krzemionka oraz nanocząstki lipidowe. Szczególnie te ostatnie stanowią stabilny system nośny dla składników aktywnych, zwiększając ich stabilność oraz przedłużając okres przydatności do użycia.

Ponad dwudziestoletnie badania nad syntezą i stabilnością nanocząstek lipidowych doprowadziły do znacznego obniżenia kosztów ich produkcji, umożliwiając ich zastosowanie w chemii farmaceutycznej i kosmetycznej. Obecnie nanocząstki lipidowe są uznawane za jeden z najbardziej nowoczesnych i efektywnych systemów dostarczania leków. Dodatkową zaletą tych cząstek jest ich zdolność do zwiększania penetracji składników aktywnych w głąb skóry. Nośniki lipidowe działają głównie w naskórku, ale w zależności od wielkości cząstek i ich składu, mogą również docierać do głębszych warstw skóry. W porównaniu z innymi nośnikami, takimi jak tlenki metali czy jony metali, lipidowe nanocząstki są całkowicie biodegradowalne, co daje im wyjątkową przewagę. Ich potencjał w zakresie transportu i uwalniania składników aktywnych w głębszych warstwach skóry stwarza obiecujące możliwości dla produktów leczniczych i dermokosmetycznych. Ze względu na swoje małe rozmiary i właściwości aplikacyjne, nanocząstki lipidowe stały się popularnym obiektem badań nad kontrolowanym uwalnianiem leków. Podczas wykładu omówione zostaną przykłady metod przygotowania, oceny właściwości fizykochemicznych (takich jak rozmiar i rozkład wielkości cząstek, potencjał zeta, stabilność fizyczna w czasie, morfologia cząstek, lepkość) oraz wykorzystania nanocząstek lipidowych do enkapsulacji wybranych substancji aktywnych. Ponadto, zostaną przedstawione nowoczesne metody badania skuteczności działania półstałych preparatów aplikowanych na skórę.



Prof. Stanisław Kostanecki - łódzkie wspomnienia, cz. 1. Nowe materiały dla optoelektroniki molekularnej, farmacji i rolnictwa, cz. 2

Piotr Balczewski^{a,b}

- a) Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk,
Sienkiewicza 112, Łódź, 90-363, Polska,*
*b) Uniwersytet Jana Długosza, Armii Krajowej 13/15, Częstochowa, 42-201, Polska;
e-mail: piotr.balczewski@cbmm.lodz.pl.*

W pierwszej części wykładu przedstawione zostaną związki profesora Stanisława Kostaneckiego i jego rodziny z ziemią wielkopolską i łódzką. Przypomniani będą ludzie, którzy przyczynili się do kultywowania pamięci o profesorze Kostaneckim. Wspomniane będą: rola instytucji naukowych, lokalnych szkół i Polskiego Towarzystwa Chemicznego w tym dziele a także serdeczne więzi z potomkami profesora Kostaneckiego.



Rys. Prof. Stanisław Kostanecki. Medal Kostaneckiego PTChem dla Zespołu Szkół im. Braci Kostaneckich w Zagórowie. Uczniowie Zespołu Szkół jako bracia Kostaneccy wraz z potomkami rodziny. Tablica pamiątkowa na cmentarzu w Kazimierzu k/Lutomierska. Fragment badań autora (opub. Chemistry. A European Journal).

Druga część wykładu będzie poświęcona osiągnięciom naukowym laureata, które zostały wypracowane w dwóch zespołach badawczych, którymi kieruje w CBMiM PAN w Łodzi oraz w Uniwersytecie J. Długosza w Częstochowie. Badania doprowadziły do opracowania nowych reakcji chemicznych i przemian w fazach ciekłej i stałej, które następnie posłużyły do otrzymania unikalnych materiałów i opracowania metod ich bio-testowania przed wprowadzeniem do środowiska naturalnego, takich jak: formułacje farmaceutyczne, bezpieczne herbicydy, unikalne materiały emisyjne o wysokiej trwałości wydłużającej czas życia urządzeń optoelektrycznych.

Podziękowanie: Autor składa podziękowanie Wszystkim, którzy przyczyniają się do krzewienia pamięci prof. Stanisława Kostaneckiego oraz członkom obu zespołów badawczych z Łodzi i Częstochowy, dzięki którym powstały prezentowane osiągnięcia.



Chemia i technologia materiałów

Teofil Jesionowski

*Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań,
e-mail: teofil.jesionowski@put.poznan.pl*

Tematyka wykładu dotyczy aktualnych trendów w rozwoju chemii i jej znaczenia w projektowaniu funkcjonalnych materiałów hybrydowych. Opisano metody ich projektowania/wytwarzania, charakterystyki, jak i przede wszystkim wskazano najważniejsze obszary ich wykorzystania, m.in. w takich zastosowaniach jak: unieszkodliwianie związków organicznych czy metali szkodliwych dla środowiska, wytwarzanie materiałów do zastosowań w medycynie, formowanie zaawansowanych sensorów, immobilizacja enzymów, elektrochemia, kataliza - w tym fotokataliza etc., a także jako unikalnych komponentów membran. Omówiono metody czy techniki wytwarzania układów z wielokomponentowym ich udziałem. Wyróżnić tu można: klasyczne metody strącaniowe, reakcje hydrolizy i kondensacji prekursorów organicznych (tzw. proces zol-żel), procesy hydro- i solwotermalne, reakcje osadzania z fazy gazowej czy polimeryzację. Dobór metody czy techniki zależy od wielu czynników, jest głównie implikowany poprzez końcowe właściwości produktów, ale także przez koncepcję zrównoważonego rozwoju czyli zieloną chemię. Scharakteryzowano rodzaje oddziaływań materiałów/komponentów tworzących układy hybrydowe. Zwrócono uwagę na rolę materiałów pochodzenia naturalnego, pozyskiwanych z biomasy lub innych źródeł. Coraz większe znaczenie w tym aspekcie ma lignina i jej pochodne. Ligninę podaje się modyfikacji/aktywacji chemicznej nadając jej powierzchni czy strukturze odpowiednią funkcjonalność chemiczną. Materiały hybrydowe wytwarzane z udziałem ligniny i wybranych tlenków (np. SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_3O_4) mogą pełnić funkcję zaawansowanych napełniaczy, czy komponentów proekologicznych materiałów ściernych, cementowych lub biosensorów. Ligninę poddaje się częściowemu utlenianiu lub aktywacji z użyciem silnych utleniaczy nieorganicznych, a dzisiaj z wykorzystaniem cieczy jonowych o specjalnie zaprojektowanej strukturze. Ciekawy kierunek badań dotyczy mineralizacji chityny w ekstremalnych warunkach środowiskowych. Również gąbki morskie czy ich pochodne (szkielety, w tym formy skarbonizowane), ze względu na swoją unikalną, przestrzenną strukturę oraz właściwości stanowią obiekt licznych badań. Stosowane są jako adsorbenty metali szkodliwych i nośniki enzymów. Wraz z zaadsorbowanymi na ich powierzchni barwnikami, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznymi, tworzą układy hybrydowe o właściwościach przeciwutleniających, antybakteryjnych oraz katalitycznych. Nie mniej ważnym zagadnieniem jest wytwarzanie tlenkowych układów hybrydowych o użytkowym znaczeniu w fotokatalizie czy innych procesach. Wiele ciekawych prac dotyczy procesów katalitycznych z wykorzystaniem białek. Jest to istotny element biotechnologii celem wytwarzania nowej grupy przyjaznych środowisku komponentów. Biokataliza może być z powodzeniem stosowana w unieszkodliwianiu zanieczyszczeń związkami fenolu i ich pochodnymi, pestycydami czy farmaceutykami. Obecnie koncentruje się szczególnie uwagę na unieszkodliwianiu zanieczyszczeń wodnych hormonami (pochodne środków farmaceutycznych). Ważnym elementem jest także opracowanie nowych systemów bioreaktorów z wykorzystaniem membran dedykowanych do tego celu. Inny kierunek rozwoju materiałów hybrydowych to ich zastosowanie, jako nośniki, w immobilizacji enzymów, a następnie wytwarzanie biosensorów enzymatycznych. W tym celu jako komponenty stosuje się nanomagnetyt, ligninę, polidopaminę, poli(kwas kawowy) itp., jak i odpowiednie enzymy dedykowane do zastosowań środowiskowych lub medycznych. Alternatywnie prowadzone są prace nad projektowaniem sensorów bez udziału enzymów. Poruszono także zagadnienie wytwarzania materiałów konstrukcyjnych z udziałem funkcjonalnych materiałów nadając końcowym produktom różne funkcje (antybakteryjne i antygrzybiczne, samoczyszczące czy samonaprawiające się).

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizowanych badań w ramach projektu OPUS finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr 2021/43/B/ST8/01854.



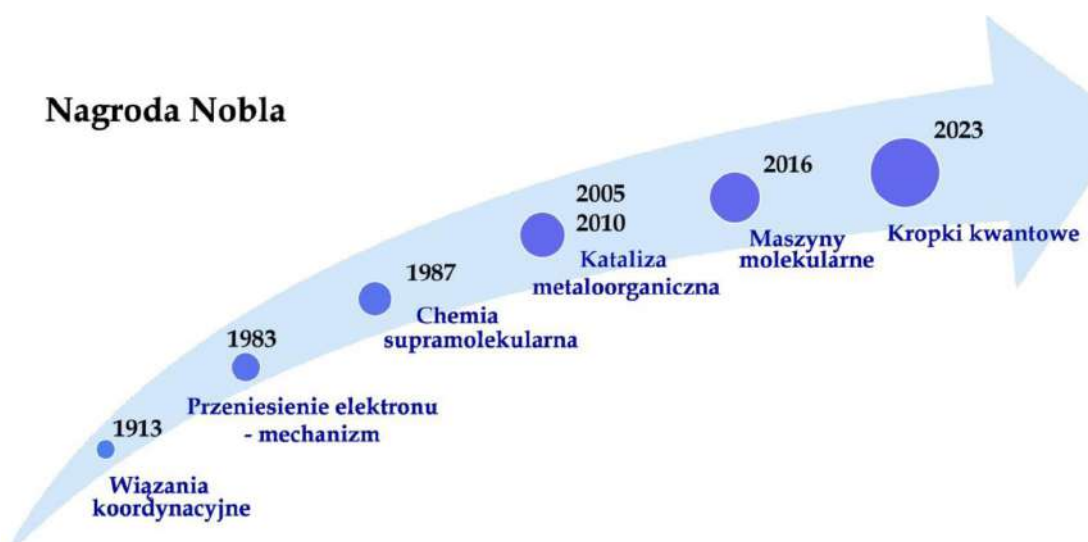
Od chemii koordynacyjnej do zaawansowanych materiałów i strategii w ochronie zdrowia i środowiska

Grażyna Stochel

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: grazyna.stochel@uj.edu.pl

Chemię koordynacyjną odnajdujemy zarówno w procesach naturalnych jak i tych związanych z aktywnością człowieka. Współczesna chemia koordynacyjna dotyka najważniejszych wyzwań cywilizacyjnych takich jak zmniejszanie się zasobów surowców naturalnych, wzrastające zanieczyszczenia środowiska i postępujące zmiany klimatyczne, problemy żywnościowe, czy ogromne tempo wzrostu chorób cywilizacyjnych. O znaczeniu badań z obszaru chemii koordynacyjnej, mogących pomóc w rozwiązywaniu wybranych problemów, świadczyć mogą niektóre z przyznanych w ostatnich latach Nagród Nobla (Rys.1).

W wykładzie zostaną przedstawione przykłady badań z zakresu chemii koordynacyjnej związane z projektowaniem i otrzymywaniem zaawansowanych materiałów (w tym nowych środków farmaceutycznych), z poszukiwaniem nowych strategii medycznych, konwersją energii słonecznej w energię użyteczną czy katalizą służącą ochronie środowiska [1-8].



Rys. 1. Wybrane Nagrody Nobla związane z badaniami z obszaru chemii koordynacyjnej.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS nr. 2019/35/B/ST4/04266.

1. G. Stochel, A. Wanat, E. Kuliś, Z. Stasicka, 1998, *Coord. Chem. Rev.* 171, 203-220
2. K. Szaciłowski, W. Macyk, A. Drzewiecka, M. Brindell, G. Stochel, *Chem. Rev.* 2005, 105, 2647-2694
3. L.G. Arnaut, M.M. Pereira, J.M. Dąbrowski, E.F.F. Silva, F.A. Schaberle, A.R. Abreu, L.B. Rocha, M.M. Barsan, K. Urbańska, G. Stochel, Ch.M.A. Brett, *Eur. J. Chem. A.*, 2014, 20, 5346-5357.
4. A. Regiel-Futyr, J.M. Dąbrowski, O. Mazuryk, K. Śpiewak, A. Kyzioł, B. Pucelik, M. Brindell, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.* 2017, 351, 76-117
5. J. Kuncewicz, J.M. Dąbrowski, A. Kyzioł, M. Brindell, P. Łabuz, O. Mazuryk, W. Macyk, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.* 2019, 398, 113012.
6. A. Kyzioł, Ł. Orzeł, I. Gurgul, O. Mazuryk, P. Łabuz, G. Stochel, *Adv. Inorg. Chem.* 2022, 80, 233-284.
7. G. Stochel, M. Brindell, W. Macyk, Z. Stasicka, K. Szaciłowski, *Bioinorganic Photochemistry*, 2009, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, 398 stron
8. Z. Stasicka, G. Stochel (Ed.), *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, tom II „Perspektywy i zastosowania chemii koordynacyjnej”, Wyd. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2017.



Projektowanie komponentów elektrolitów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu

Władysław Wieczorek

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
e-mail: wladyslaw.wieczorek@pw.edu.pl*

Zagadnienie związane z magazynowaniem energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych należy do jednego z najbardziej istotnych problemów współczesności. Jedną z szeroko badanych możliwości jest zastosowanie w tym celu chemicznych źródeł prądu w tym nowych generacji baterii. Jednym z istotnych a bardzo często niedocenianych elementów ogniw tworzących baterie jest elektrolit. Nowatorskie w skali międzynarodowej prace zespołów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej ukierunkowane są na projektowanie nowych komponentów elektrolitów do urządzeń konwersji i akumulacji energii. Projektowane materiały oparte są na dostępnych surowcach, których stosowanie prowadzi do poprawy bezpieczeństwa pracy baterii, wydłużenia ich czasu pracy, przy jednoczesnym zwiększeniu gęstości mocy (energii) układu pracującego w szerszym zakresie potencjałów. Nie bez znaczenia jest także redukcja ilości szkodliwych komponentów baterii, takich jak np. związki fluoru. Do najważniejszych osiągnięć w zakresie projektowania nowych komponentów elektrolitów stosowanych w chemicznych źródłach prądu należą: Opracowanie teorii opisującej mechanizm przewodnictwa jonowego w polimerowych kompozytach. Pozwala ona na zaprojektowanie materiału charakteryzującego się wysoką wartością przewodności jonowej, dużymi liczbami przenoszenia kationu litowego i poprawiającego stabilność granicy faz elektroda – elektrolit w ogniwach litowo-jonowych. Zaprojektowanie i zbadanie właściwości fizykochemicznych niewodnych protonowo przewodzących żeli. Są one stosowane z powodzeniem w ogniwach elektrochromowych i kondensatorach wysokiej pojemności działających w niskich temperaturach do -50°C . Opracowanie nowej generacji soli litowych zawierających aniony Huckla, jako komponentów elektrolitów stosowanych w ogniwach litowo-jonowych. Użycie soli Huckla powoduje zmniejszenie skutków rozkładu elektrolitu, zarówno termicznego, jak i pod wpływem zanieczyszczeń. Powoduje to zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania akumulatorów oraz wydłużenie życia akumulatora średnio o 2-3 razy, co skutkuje zmniejszeniem zapotrzebowania przemysłu na surowce. Uzupełnieniem prac jest zaprojektowanie nowej generacji dodatków, zawierających organiczne związki siarki i tworzących stabilne warstwy międzyfazowe elektroda – elektrolit. Zastosowanie tych dodatków przyczynia się do zmniejszenia zawartości fluoru w elektrolicie (używane dotychczas dodatki zawierały organiczne związki fluoru). Analiza obliczeniowa, porównana z wynikami eksperymentalnymi pozwoliła na prześledzenie procesu formowania warstwy pasywnej, a także ukazania ich skuteczności w stabilizacji baterii, zarówno z elektrolitem komercyjnym, jak i opartym na soli Huckla - LiTDI. W trakcie wykładu omówiony zostanie wpływ doboru komponentów elektrolitu zaprojektowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej na poprawę parametrów działania nowych generacji chemicznych źródeł prądu.



Możliwości analityczne spektrometru mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie

Danuta Barańkiewicz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.
e-mail: danutaba@amu.edu.pl

Zaawansowane techniki analityczne do oznaczania pierwiastków śladowych tj. spektrometria mas z jonizacją w indukowanej plazmie, ICPMS (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spektrometry*) oraz techniki sprzężone, wysokosprawna chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas z jonizacją w indukowanej plazmie, HPLC/ICPMS (ang. *High Performance Liquid Chromatography / Inductively Coupled Plasma Mass Spektrometry*) i ablacja laserowa ze spektrometrem mas z jonizacją w indukowanej plazmie, LA-ICPMS (ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spektrometry*) umożliwiają czułe i specyficzne oznaczanie pierwiastków. Stwarzają możliwość kreowania nowych metod w obszarze nieorganicznej analizy śladowej, jak również generują w krótkim czasie dużą liczbę wyników, które przekazują nam wiele informacji o obiektach badań. Podczas wykładu przedstawione będą badania własne dotyczące nowych możliwości w analityce pierwiastków śladowych tj.: 1) specjacja i analiza specjacyjna (HPLC-ICP-MS), badania dotyczą specjacji chemicznej próbek środowiskowych, biologicznych i żywności, która jest realizowana w naszym zespole badawczym w dwóch kierunkach: i) analiza specjacyjna ukierunkowana - badane formy specjacyjne występują w uregulowaniach prawnych; badane formy specjacyjne różnią się toksycznością, funkcją biologiczną, biodostępnością itp.; ii) nieukierunkowana analiza specjacyjna przesiewowa - badania podstawowe, często motywowane ciekawością (poszukiwanie nowych form specjacyjnych, ich funkcji biologicznych). 2. Bezpośrednia analiza próbek stałych (LA-ICP-MS), która umożliwia badanie profili w głąb próbek oraz badanie próbki stałej w wybranych miejscach (mapowanie). Podczas wykładu przedstawione będzie bioobrazowanie próbek biologicznych i klinicznych. Ważnym elementem wykładu będzie przedstawienie jakości uzyskanych wyników.

1. I. Komorowicz, D. Barańkiewicz, Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry – Last decade review. **Talanta** 84(2), 2011, 247-261
2. B. Markiewicz, I. Komorowicz, A. Sajnog, M. Belter, D. Barańkiewicz, Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS – Technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta**, 13, 2015, 814-828
3. M. Marcinkowska, D. Barańkiewicz, Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique – HPLC/ICP-MS: A review. **Talanta** 161, 2016, 177-204
4. D. Barańkiewicz, M. Kózka, A. Piechalak, B. Tomaszewska, P. Sobczak Determination of cadmium and lead species and phytochelatins in pea (*Pisum sativum*) by HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MSⁿ. **Talanta**, 79, 493-498, 2009
5. A. Sajnog, A. Hanć, D. Barańkiewicz, metrological approach to quantitative analysis of clinical samples by LA-ICP-MS: A critical review of recent studies. **Talanta** 182, 2018, 92-110
6. W. Lorenc, A. Hanć, A. Sajnog, D. Barańkiewicz, LC/ICP-MS and complementary techniques in bespoke and nontargeted speciation analysis of elements in food samples. **Mass Spectrometry Reviews** 41(1) 2022, 32-50



Inżynieria krystaliczna. Odkrycia warte poznania.

Michał Ksawery Cyrański

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: mkc@chem.uw.edu.pl*

Inżynieria krystaliczna to jeden z najbardziej dynamicznie rozwijających się obszarów badawczych chemii strukturalnej. Choć jej początki sięgają lat 50-tych XX wieku ogromny wzrost aktywności obserwuje się w szczególności w ostatnich latach, czego wyrazem jest kilka tysięcy publikowanych prac rocznie. U jej podstaw leży zrozumienie oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w ciele stałym w kontekście upakowania kryształów oraz wykorzystanie tej wiedzy, jak również zdobytego doświadczenia, w projektowaniu nowych układów o pożądanym właściwościach fizycznych i chemicznych [1]. Łączy ona ze sobą chemię ciała stałego i chemię supramolekularną zarówno pod względem metodologii jak i celów oraz wyzwań, które przed nimi stoją. Jedne z najbardziej fascynujących obiektów strukturalnych stanowią klatraty gazów. Do najbardziej znanych należy klatrat metanu, którego pokłady znajdują się w ogromnych ilościach na naszej planecie. Szacuje się, iż w tej postaci jego zasoby kilkakrotnie przekraczają depozyty wszystkich innych węglowodorów, którymi dysponuje człowiek. To w oczywisty sposób stwarza obiecujące perspektywy gospodarcze. Z drugiej strony metan jest gazem cieplarnianym, znacznie bardziej efektywnym niż dwutlenek węgla, z czym wiążą się poważne zagrożenia. To tylko niektóre, wybrane aspekty, które powodują że związki tego typu przyciągają dużą uwagę. Z punktu widzenia strukturalnego, klatrat metanu to układ złożony z klatek utworzonych przez cząsteczki wody oraz cząsteczkę gościa. W ogólności woda może tworzyć klatki o różnych wielkościach i topologiach, również struktury kanałowe, w zależności od wielkości i rodzaju cząsteczki gościa oraz warunków termodynamicznych. Daje to duże możliwości badawcze jednak racjonalne projektowanie tego typu kryształów stanowi poważne wyzwanie. Korzystając ze wspomaganą laserem IR techniki krystalizacji *in situ* [2] zsyntezowano kilkadziesiąt układów bogatych w wodę kryształów amin alifatycznych i cyklicznych, z których część tworzyła pożądaną klatkową architekturę [np. 3, 4]. Przebadane zostały one pod względem strukturalnym z użyciem metod dyfrakcyjnych na monokryształach oraz materiałach proszkowych; przeanalizowane zostały również ich właściwości spektroskopowe (spektroskopia Ramana) i termiczne (skaningowa kalorymetria różnicowa). W efekcie możliwe było powiązanie tworzonej architektury krystalicznej z właściwościami cząsteczek gościa w środowisku wodnym, z czym wiążą się nowe możliwości predykcyjne [4]. Inne podjęte wyzwania badawcze dotyczyły prób zaprojektowania kryształów z wykorzystaniem perfluorowanych węglowodorów zdolnych do rozpuszczania gazów (w szczególności tlenu) wykorzystywanych w medycynie [5] oraz zaprojektowania i otrzymania nietypowych motywów strukturalnych kwasów boronowych [6], ich bogatych w wodę kompleksów [7] oraz układów oddziałujących ze związkami biologicznie czynnymi [8], które mogą mieć zastosowania farmaceutyczne. To nasz wkład w rozszerzanie granic poznania.

1. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 8342
2. R. Boese, *Z. Kristallogr.* 2014, 229, 595
3. Ł. Dobrzycki, P. Taraszewska, R. Boese, M. K. Cyrański, S. A. Cirkel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 10138; Ł. Dobrzycki, P. Taraszewska, R. Boese, R., M. K. Cyrański, *Crystal Growth&Design* 2015, 15, 4804; Ł. Dobrzycki, K. Pruszkowska, R. Boese, M. K. Cyrański, *Crystal Growth&Design* 2016, 16, 2717
4. Ł. Dobrzycki, P. Socha, A. Ciesielski, R. Boese, M. K. Cyrański, *Crystal Growth&Design* 2018, 19, 1005–1020
5. B. Paska, G. Cichowicz, P. Rzepiński, M. K. Cyrański, Ł. Dobrzycki, R. Boese, *CrystEngComm* 2024, 26, 2474
6. M. K. Cyrański, P. Klimentowska, A. Rydzewska, J. Serwatowski, A. Sporzyński, D. K. Stępień, *CrystEngComm* 2012, 14, 6282
7. S. E. Kutyla, D. K. Stępień, K. N. Jarzemska, R. Kamiński, Ł. Dobrzycki, A. Ciesielski, R. Boese, J. Młochowski, M. K. Cyrański, *Crystal Growth & Design* 2016, 16, 7037
8. P. Rogowska, M. K. Cyrański, A. Sporzyński, A. Ciesielski, *Tetrahedron Letters* 2006, 47, 1389



Current Issues of the Chemistry Didactics in the Perspective of Long-term Czech-Polish Cooperation

Martin Bílek

*Faculty of Education, Charles University, Czech Republic.
e-mail: martin.bilek@pedf.cuni.cz*

Chemistry didactics is a frontier discipline that deals with specific issues of education and training in chemistry and related disciplines. It is closely related both to pedagogical and psychological education and to the particular chemical disciplines taught.

In the contemporary conception of subject didactics, one can no longer be content to characterise it merely as the intersection of pedagogy and discipline, but it is necessary to reveal much broader contexts and connections. It is also necessary to include insights from theory of knowledge, philosophy, ethics, sociology, history, methodology of related disciplines, psychology, computer science, etc. Chemistry didactics is undoubtedly a profile discipline in university chemistry teacher education and has, or rather should have, an appropriate place in the teacher education programmes and research plans of the relevant departments involved in this education.

In Poland and the Czech Republic, the first traces of this field can be found in the 1920s and 1930s. For example, in the former Czechoslovakia, in the school year 1925/26 at the Charles University, J. Křepelka lectured on the methodology of teaching chemistry as part of the course 'Practical lecture experiments combined with a lecture on the methodology of teaching chemistry', and in the school year 1927/28, F. Křehlík as an independent lecture 'Methodology of teaching chemistry'. In Poland, the first 'Methodology of chemistry teaching' was written by J. Harabaszewski in 1932 ('Chemistry Didactics' was published by this first Polish chemistry didactician in 1936)¹.

The transformation of chemistry teaching methodology into a research-supported discipline - chemistry didactics - was subsequently confirmed in the 1970s by the first defended doctoral dissertations in both our countries. Since then, a number of doctoral theses in chemistry didactics have been defended in the Czech Republic (Czechoslovakia) and Poland, both at faculties (institutes) of natural sciences and at faculties (institutes) of pedagogy, although different periods of ups and downs with impulses in both directions at different times can be noted.

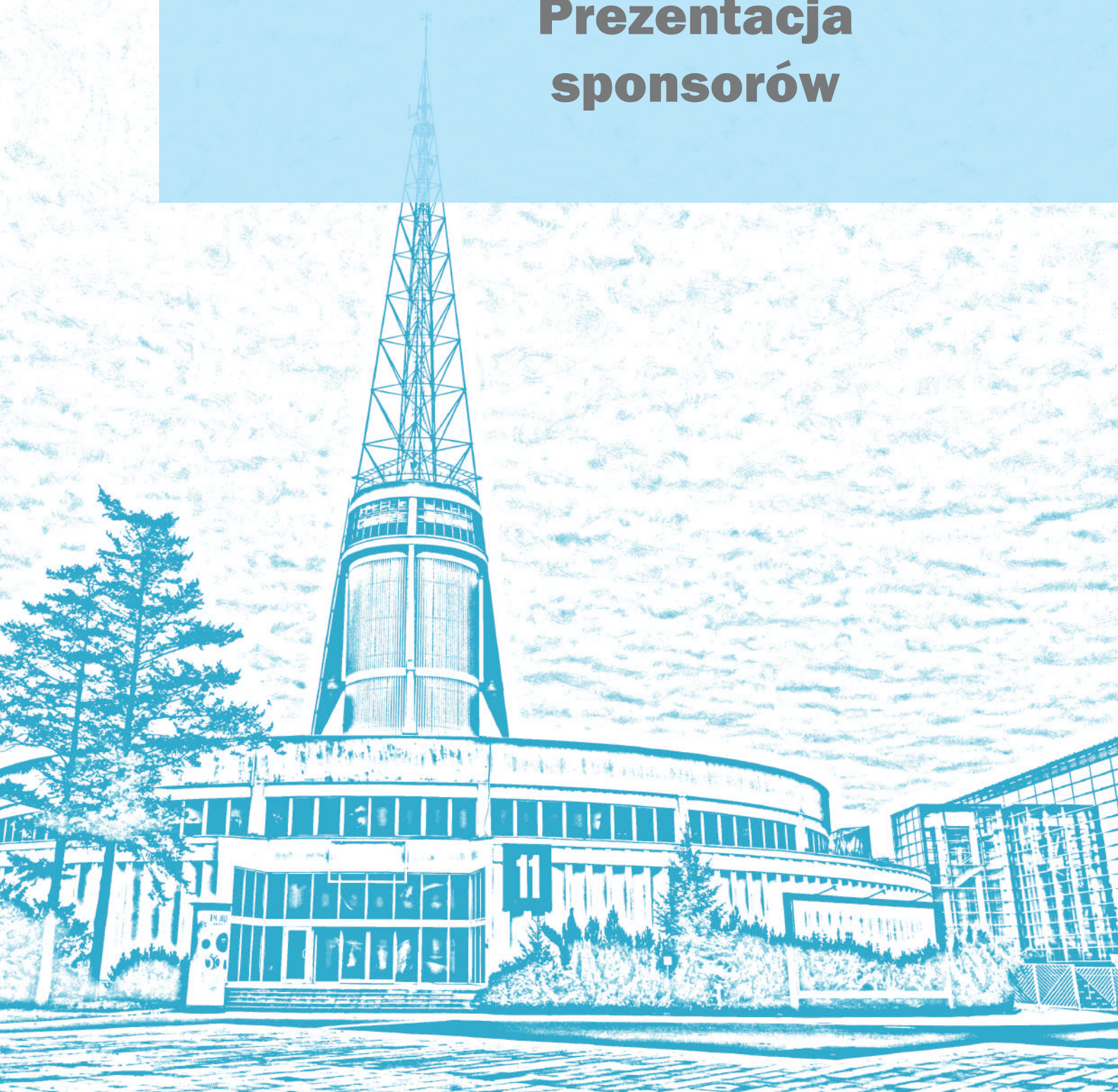
Since the 1990s, close cooperation between experts and faculties involved in chemistry didactics in both our countries has begun to deepen through the organisation of joint seminars, conferences, didactic exchanges and joint research projects.

Both Czech and Polish chemistry didactics have their background and support also in the professional sections of the Czech Chemical Society (ČSCh) and the Polish Chemical Society (PTCh). The main task of both sections is to raise the level of chemistry teaching at all levels of the school system and to ensure close links between education and chemistry.

In this presentation, we will focus on examples of concrete cooperation between Czech and Polish chemistry didactics, which has an impact on the innovation of chemistry teaching at different levels of the school system.

1. M. Bílek, Chemistry Didactics: Research and University Education. Hradec Králové: Gaudeamus, 2003.

Prezentacja sponsorów





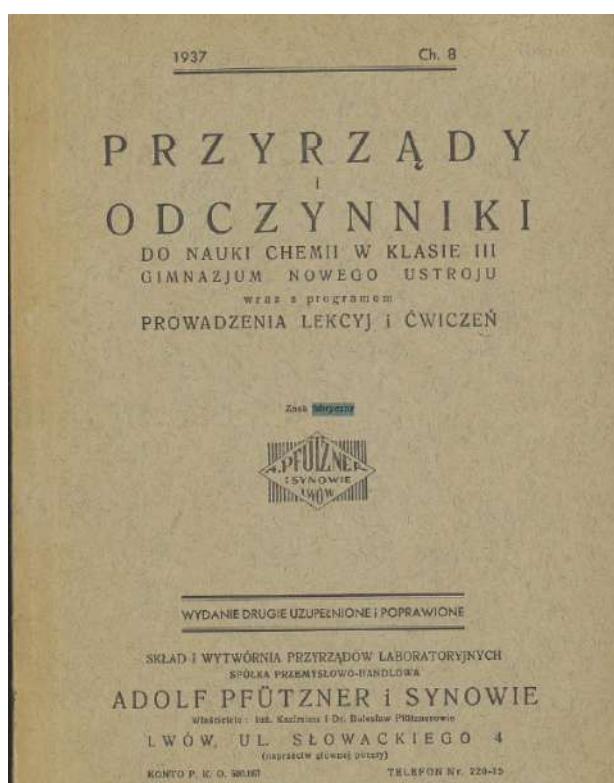
Wybrane aspekty współpracy nauki z biznesem. Rys historyczny, szanse, zagrożenia, na przykładzie dystrybucji i produkcji materiałów zużywalnych i sprzętu laboratoryjnego w Polsce.

Dawid Stolc, Jarosław Worsowicz. Julian Bielanik. Aleksander Gronner. Jan Wielowiński. Iwona Zielonka. Katarzyna Suder.

labo24.pl

e-mail: dawid.stolc@labo24.pl

W wystąpieniu autor omawia wybrane zagadnienia na temat rynku dystrybucji i produkcji materiałów zużywalnych i sprzętu laboratoryjnego w Polsce. Przybliżona zostaje historia i obecne losy najstarszej polskiej fabryki branzowej Wytwórni Przyrządów Laboratoryjnych z Gliwic.



Rys. 1. Przyrządy i odczynniki do nauki chemii wraz z prowadzeniem zajęć, Publikacja Wytwórni Przyrządów Laboratoryjnych, Autor: Pfützner i synowie. 1937 rok.

Autor przedstawia dzisiejsze wyzwania dotyczące obróbki szkła laboratoryjnego, oraz problemy wynikające z zaniku fachowców, dmuchaczy szkła i specjalistów obróbki tego szlachetnego materiału. Rzucony zostaje rys na różnice pomiędzy szkłem sodowym ogólnego zastosowania, a szkłem borokrzemowym – specjalistycznym.

W części dotyczącej sprzętu laboratoryjnego, główny nacisk zostaje postawiony na bezpieczeństwo pracy z w laboratorium chemicznym i mikrobiologicznym. Omówione są zagrożenia związane z przechowywaniem materiałów łatwopalnych, z naciskiem na praktyczne aspekty trójkąta spalania i pięciokąta wybuchowości. Autor zaprasza uczestników na praktyczne wykłady na żywo. W dalszej części poruszony zostaje temat bezpieczeństwa mikrobiologicznego próbki, środowiska oraz operatora w pracowni mikrobiologicznej.



Rys. 2. Wykład i praktyczny pokaz zagrożeń w laboratorium chemicznym,
Autor: asecos GmbH. Monachium, Targi Analytica, 2024.

Kulminacyjnym punktem jest odsłonięcie rąbka tajemnicy o jednym z najnowszych projektów naukowo-konstrukcyjnych, stworzonego w latach 2023-2024 roku przez dział aparaturowy firmy Labo24. Ten unikatowy projekt jest przykładem możliwości konstrukcyjno-produkcyjnych, a także chęci i umiejętności współpracy z polskimi naukowcami oraz inżynierami.

Podziękowanie: Podziękowanie kierujemy dla Wszystkich pracowników firmy WPL Gliwice, wszystkich pracowników LABO24.pl, Pana Alexandra Gronnera z Firmy DWK Life Science, firmy Asecos, oraz pozostałych partnerów handlowych firmy LABO24.pl za wsparcie merytoryczne w powstaniu niniejszej publikacji.

1. A. Pfitzner i synowie, Przyrządy i odczynniki do nauki chemii wraz z prowadzeniem zajęć. WPL Lwów, 1937
2. Asecos GmbH, Wykład i praktyczny pokaz zagrożeń w laboratorium chemicznym, Monachium 2024



**Sztuczna Inteligencja, aktywność biologiczna substancji, pokrycie literatury
i patentów oraz wszystko inne, co chcielibyście wiedzieć o Reaxys,
ale baliście się zapytać**

Piotr Gołkiewicz

Elsevier Polska

e-mail: p.golkiewicz@elsevier.com

Reaxys, czołowa baza danych chemicznych, nieustannie wprowadza nowe funkcje, które zwiększają efektywność i dokładność badań. Prezentacja przedstawi zaawansowany algorytm wyszukiwania, odświeżony interfejs użytkownika oraz zaawansowane możliwości analizy danych. Dzięki integracji modeli uczenia maszynowego, Reaxys oferuje możliwość prognozowania reakcji chemicznych nigdy nie opublikowanych w literaturze. Moduł biochemiczny pozwala na znalezienie zależności pomiędzy związkiem chemicznym a celem farmakologicznym. Uczestnicy poznają te funkcje poprzez skróconą prezentację oraz później na stoisku promocyjnym demonstracje na żywo, praktyczne przykłady i studia przypadków. Nowe możliwości Reaxys pozwalają badaczom przyspieszyć procesy badawcze i osiągnąć bardziej dokładne wyniki, przesuwając granice nauk chemicznych.



Procesy w laboratorium i ich doskonalenie

Sławomir Janas, Martyna Roszowska-Jarosz

*Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji, Radwag Wagi Elektroniczne, Toruńska 5, 26-600 Radom
e-mail: janas@radwag.pl*

Doskonalenie jako proces jest jednym z najważniejszych elementów Systemów Zarządzania Jakością takich jak PN-EN ISO 9001:2015, PN-ISO/IEC 17025:2018, ISO 14001:2015 itd. Ramy tego procesu pierwotnie zostały zdefiniowane przez Deminga i pomimo upływu czasu są nadal aktualne. W doskonaleniu istotna jest koncepcja procesów (we/wy) wg. której każdy laborant jest zarazem dostawcą i klientem, gdyż wyniki jego pomiarów są wykorzystywane przez innych pracowników, a on sam korzysta z efektów działania wytworzonych we wcześniejszych procesach. Powyższe zależności dotyczą pomiarów masy, objętości czy też analizy zawartości wilgoci. Należy zauważyć, że intuicyjność obsługi większości współczesnych przyrządów pomiarowych, w tym także wag jest ich główną cechą. Z drugiej strony niewątpliwie proces doskonalenia polega na poszukiwaniu słabości metod i przyrządów pomiarowych. To z kolei wymaga wiedzy dotyczącej metod przygotowania próbki do badań oraz zjawisk jakie zachodzą w procesach ważenia. Finalnie rachunek błędów, analiza metrologiczna oraz ekonomia powinna wyznaczać zakres działań w zakresie doskonalenia metod badawczych. Podstawą dla procesów doskonalenia jest rzetelna informacja, w kontekście pomiarów masy dotycząca stabilności środowiska pracy wagi w zakresie temperatury, wilgotności, drgań podłoża, konieczności adiustacji wagi itd. Powyższe informacje są w trybie on-line rejestrowane przez czujniki wewnętrzne lub zewnętrzne wag serii 5Y, co pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Pomiary masy - moduł warunków środowiskowych (Digital Weighing Auditor) wag XA 220.5Y

Jest to użyteczne rozwiązanie, które szybko i pewnie przedstawia stan środowiska pracy, co daje laborantowi możliwość reakcji i podjęcia działań korygujących. Każdy wykonany pomiar jest automatycznie zarejestrowany w bazie danych w powiązaniu z datą, czasem oraz wartościami środowiskowymi. Innym aspektem doskonalenia metod badawczych jest ich automatyzacja dzięki której precyzja pomiaru jest o ok. 3-krotnie lepsza, co pokazuje jak bardzo istotny w pomiarach jest tzw. czynnik ludzki. Takie aplikacje mają już zastosowanie w analizie jakości powietrza atmosferycznego oraz w przemyśle motoryzacyjnym.



Poznaj jak Shimadzu zmienia sposób, w jaki prowadzimy naukę

Marcin Gawrys

*„SHIMPOL A.M. Borzymowski” E.BorzymowskaReszka, A. Reszka Sp. J.
ul. Lubomirskiego 5, 05080 Izabelin
marcin.gawrys@shim-pol.pl*

Współczesne laboratorium Shimadzu to laboratorium, w którym automatyzacja jest wspomagana sztuczną inteligencją, które łączy wiodące urządzenia Shimadzu i wszechstronne oprogramowanie w jeden „żyjący organizm”. Dzięki ciągłej integracji najnowszych technologii, współczesne laboratorium Shimadzu jest dynamicznym, elastycznym i stale ewoluującym ekosystemem, aby sprostać stale zmieniającym się wymaganiom rynku.

Najnowocześniejsze instrumenty analityczno-pomiarowe, robotyka i automatyzacja, sztuczna inteligencja to narzędzia, które pozwalają, że naukowcy będą w stanie bardziej zaangażować się w prowadzone badania, poprawi się wydajność analizy zbieranych danych, realizując tym samym prawdziwą transformację w prowadzeniu badań.

Sekcja 01
Chemia organiczna
i
metaloorganiczna





Supramolecular Umpolung: How to Utilize Cation Receptors for Anion Binding and Transport

Esma R. Abdurakhmanova, Paulina Jurek, Hanna Jędrzejewska, Piotr Cmoch, Oksana Danylyuk, Debashis Mondal, Michał J. Chmielewski, Agnieszka Szumna

*Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
agnieszka.szumna@icho.edu.pl*

Anion receptors utilizing CH-type hydrogen bonds constitute a new class of anion sensors and transporters, which, due to their high resistance to proteolysis and pH changes, are promising for biological applications. However, CH groups are considered weak hydrogen bond donors, requiring activation by strongly electron-accepting substituents. Consequently, electron-rich aromatic rings have not been used for this purpose until now. In recent studies, we demonstrate that through simple substitution, resorcin[4]arenes, well-known as electron-rich cation receptors, can be transformed into anion receptors binding anions via CH groups. Due to their unique geometric features, tetranitroresorcin[4]arenes acquire large dipole moments (up to 15.8 D) and highly positive electrostatic potentials on the lower rim, leading to exceptional anion affinities ($K_a(\text{Cl}^-) = 1.36 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ in THF). Furthermore, we show that seemingly innocuous substitution with alkyl chains surrounding the anion binding site enables high anion transport activity (EC₅₀ up to 0.012 mol%) and resistance to competitive aqueous/organic media.

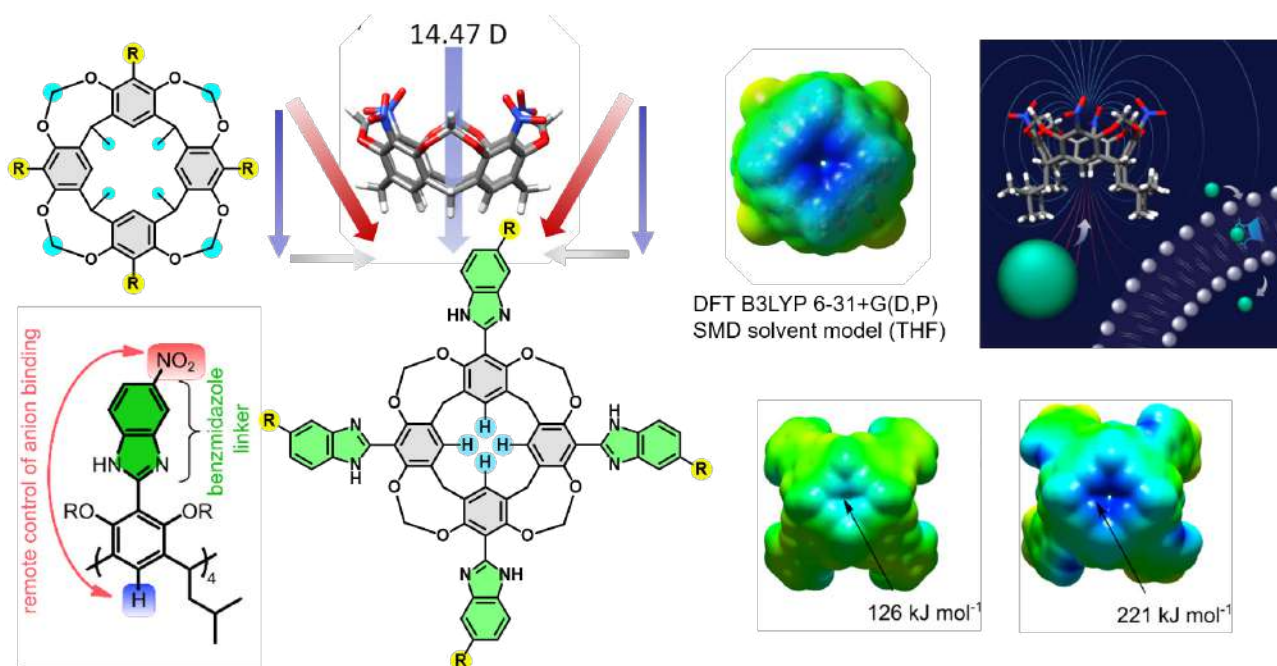


Fig. 1. Supramolecular Umpolung: Changing the dipole moment and electrostatic potential on the surface of a molecule through peripheral modifications, enabling effective anion binding and transport.

Acknowledgement: OPUS 2021/41/B/ST4/01650 P.C., H.J., A.S.; MINIATURA 2022/06/X/ST4/01360 E.R.A.; grant OPUS 2018/31/B/ST5/02085 D.M., M.J.C..

1. E. R. Abdurakhmanova, D. Mondal, H. Jędrzejewska, P. Cmoch, O. Danylyuk, M. J. Chmielewski, A. Szumna, *Chem*, 2024, 10, 1910-1924.
2. P. Jurek, M. P. Szymański, A. Szumna, *Chem. Commun.*, 2024, 60, 3417-3420.
3. M. Chwastek, P. Cmoch, A. Szumna, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 5350-5358.



Ionic liquids as functional materials: understanding and fine-tuning the structure and properties of the liquid phase

Małgorzata Swadźba-Kwaśny^{1*}, Anne McGrogan, Lucy Brown, James Hogg, Beth Murray, Sarah Youngs, Terri-Louise Hughes, Tristan GA Youngs, John D Holbrey

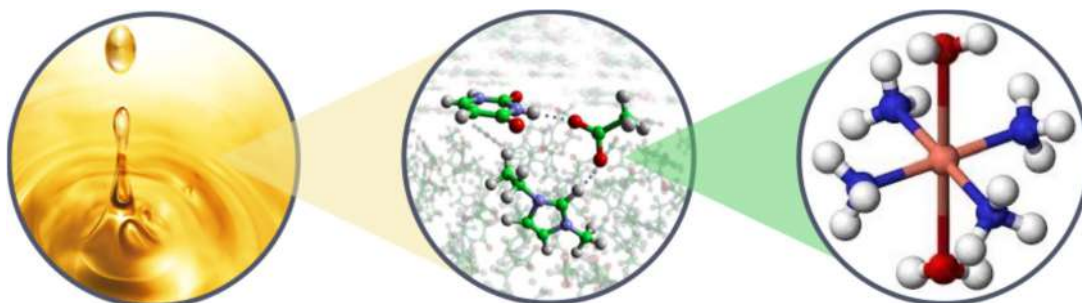
¹The QUILL Research Centre, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Queen's University Belfast, UK,
m.swadzba-kwasny@qub.ac.uk

Ionic liquids (ILs) are molten salts with very low melting points; below 100 °C by a popular definition, and often below room temperature. Conventional ionic liquids consist exclusively of ions, typically organic cations and organic or inorganic anion, although sub-stoichiometric quantities of charge-neutral molecules may be included without losing the characteristic properties of ILs: electrical conductivity, negligible vapour pressure and wide liquidus range.

Our group treats ionic liquids as functional materials, which can be developed and fine-tuned for a particular application: Brønsted or Lewis acid catalysts, electrolytes, lubricants or metal separation media, to name a few of our interests. Informed development of task-specific ILs requires the understanding of the relationship between bulk physico-chemical properties, and molecular level organisation: the liquid structure (averaged orientation and interaction of molecules in the liquid phase) and the speciation of metals in the liquid phase.

While crystallography brings answers to these questions in solid-state materials, to study liquids, we require a range of complementary techniques, in particular neutron scattering to study the liquid structure, and a range of in-house and synchrotron-based spectroscopic techniques to study metal speciation.

This talk will highlight three examples of structural studies that enable the understanding of macroscopic physico-chemical behaviour in selected applications: ionic liquids as Brønsted acid catalysts, as solvents for frustrated Lewis pairs (FLPs), and as electrolytes.





Catalytic Modifications of Cage-like Organosilicon Systems and Their Applications as Scaffolds for Selected Metal Ions

Beata Dudzic^{1,2}, Monika Rzonsowska¹, Joanna Szymkowiak²,
Katarzyna Mituła^{1,2}, Tomasz Pędziński^{1,2}

¹Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

²Centre for Advanced Technologies, Adam Mickiewicz University,

Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

beata.dudzic@gmail.com

Cage-like organosilicon systems, referred to as silsesquioxanes (SQs), belong to a specific family of structures characterized by a nanometer-sized inorganic Si-O-Si core surrounded by organic functional groups, classifying them as hybrid compounds. The different architectures of the cage cores, as well as the types of reactive groups anchored on them, make these systems widely applicable in chemistry, polymeric materials, and medicine.^{1,2}

The type of organic group embedded on these inorganic platforms determines the feasibility of selecting an appropriate modification protocol. In this context, catalytic processes are particularly important as they efficiently and selectively allow the formation of compounds that are often impossible to incorporate into the structure using other methods. Notable reactions in silicon chemistry include hydrosilylation, metathesis, coupling processes, and click reactions.³

Due to their attractive properties, silsesquioxanes are also studied as inorganic scaffolds for organic groups capable of binding metal ions, leading to the formation of unique coordination systems. The resulting structures can range from molecular compounds to macromolecular forms, such as three-dimensional coordination polymers with exceptional properties.⁴

This presentation will discuss the research results on the functionalization of silsesquioxanes and their modification using individually selected and optimized synthesis protocols. The studies also include the use of SQs with various types of functional groups containing heteroatoms (SQ-L) capable of coordinating selected metal ions (M) from the d-block (SQ-L→M). These functional groups, acting as bi-, tri-, or tetradentate ligands, include substituted triazole rings, ethynylterpyridine derivatives, or salen systems, which were evaluated for coordination with ions such as Fe(II), Pt(II), and Zn(II). The research results show that the resulting structures can take the form of discrete 0D systems or 1D coordination polymers.⁵⁻⁷ For selected systems, their specific photophysical and physicochemical properties were also evaluated.

Acknowledgements: Research financed by the National Science Center: UMO-2021/41/B/ST5/02028.

1. N. Ahmed, H. Fan, P. Dubois, X. Zhang, S. Fahad, T. Aziz, J. Wan, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 21577–21604.
2. M. Soldatov, H. Liu, Prog. Polym. Sci. 2021, 119, 101419.
3. B. Dudzic, P. Zak, B. Marciniak, Polymers. 2019, 11, 504–543.
4. C. Calabrese, C. Aprile, M. Gruttadauria, F. Giacalone, Catal. Sci. Technol. 2020, 10, 7415–7447.
5. A. Santiago-Portillo, V. Cinà, E. Carbonell, L. Fusaro, V. Lemaure, R. Lazzaroni, M. Gruttadauria, F. Giacalone, C. Aprile, Mater. Adv. 2022, 3, 570–578.
6. J. Duszczak, K. Mituła, A. Santiago-Portillo, L. Soumoy, M. Rzonsowska, R. Januszewski, L. Fusaro, C. Aprile, B. Dudzic, ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 22806–22818.
7. J. Szymkowiak, T. Pędziński, B. Dudzic, 2024, (in preparation).



Switchable chromophores – from the design to the expected effect

Miłosz Pawlicki

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
pawlicki@chemia.uj.edu.pl*

An interaction of organic matter with electromagnetic irradiation remains a key aspect applicable in the analysis of newly designed and obtained derivatives allowing understanding of projected processes. A special place is given to the visible region of the irradiation interacting with molecules in the absorbance (chromophores) and emission (fluorophores) leading to obtaining the skeletons with a potential applicability in medicine or contemporary electronics. Both of those variants are derived from a construction of organic compounds, in which the extended delocalisation (π conjugation) allows for modulation of the electronic transition energy eventually showing either the absorption or the emission in different spectral range – from blue to red. A construction of those derivatives usually requires a precise planning and building of the final carbon skeleton with the number of π -electrons leading to a specific HOMO-LUMO gap. A substantial limitation in the chromophores constructed in that approach relies on the covalent bonds what closes several post-synthetic modification. Alternatively, a specific trigger allowing switching between two states (Fig. 1) can be built-in eventually leading to significant changes in the registered spectroscopic properties.

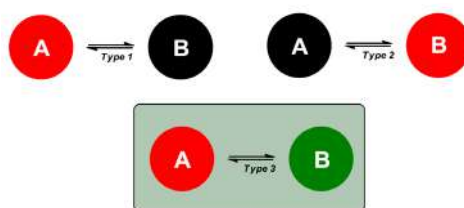


Fig. 1. Types of the switchable systems

Switching between two (or more) electronic states available in on skeleton and possible on the basis of one of the fundamental modulation (e.a. protonation/deprotonation, redox) leads to significantly modulated spectroscopic properties including the emissive.^{1,2} The latter one (redox) allows also switching between aromatic and antiaromatic states deeply modifying optical response,³ but also leading to stabilisation of the diradicaloid character.⁴ In the most trivial example the obtained derivative after applied transformation between the available states switches-off the expected effect (*Type 1, 2*), but the most desired examples are assigned to the systems where the switching leads to different types of a positive response while passing from state A to B (*Type 3*). During the presentation the synthetic approach leading to switchable chromophores/fluorophores with precisely designed construction of the π -cloud followed by their spectroscopic properties of anticipated behaviour will be discussed.

1. M. Pawlicki, et al., Chem. Commun. 2015, 51, 11362-11365.
2. W. Stawski, et. al., Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 10946-10950.
3. K. Bartkowski et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 9063-9070.
4. P. Banachowicz et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2024, 63, e202400780.



Bioinspired reactions enabled by porphyrinoids

Dorota Gryko

Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk

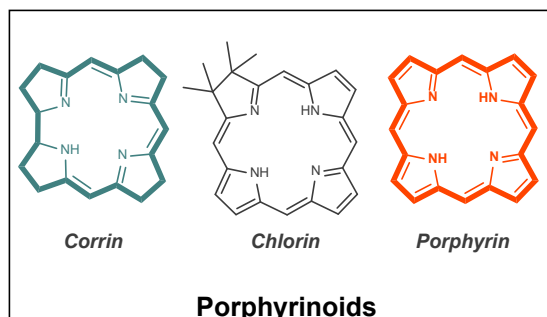
“Look deep into nature, and then you will understand everything better.”

Albert Einstein

Porphyrinoids, also known as *the pigments of life*, are a class of naturally occurring organic dyes. They play key roles in crucial processes that support life - oxygen transport (hem), electron transport (cytochrome c), photosynthesis (chlorophyll a), and synthesis of DNA (vitamin B₁₂). Following nature, we have been exploiting the potential of these compounds in catalysis.

Vitamin B₁₂ - catalysis has been successfully translated into the laboratory.¹⁻² The advantage of using *vitamin B₁₂ as a catalyst lays in the complete stability of the central cobalt ion and by the definition it is nontoxic*. It has also been well documented that the reaction mechanism usually follows a radical pathway, bringing a new dimension to this already interesting field.² Along this line, we have developed new vitamin B₁₂-catalyzed reactions involving reduction of Co(III) to Co(I) or Co(II) and subsequent reactions with electrophiles or radicals. Vitamin B₁₂ derivative unusually catalyzes a new olefinic sp² C-H alkylation reaction with diazo reagents as a carbene source, acylation of activated olefins, alkylation of strained molecules.³⁻⁵ We have also proved that *porphyrinoids are valuable photoredox catalysts that can be activated with both blue and red light*.⁶

These key findings emphasize the unique feature of porphyrinoids as catalysts to achieve something unachievable with other methodologies or to find a greener approach.



Rys. 1. Porphyrinoids as potential photocatalysts.

1. Chemistry and Biochemistry of B₁₂; R. Banerjee, John Wiley & Sons, Inc, 1999.
2. M. Giedyk, D. Gryko, Chem Catal., 2022, 2, 1534; Wdowik, T., Gryko, D. ACS Catal. 2022, 12, 6517.
3. M. Ociepa, A.J. Wierzbna, J. Turkowska, D. Gryko, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 5355.
4. A. Potrzásaj, M. Musiejuk, W. Chaładaj, M. Giedyk, D. Gryko, J. Am. Chem. Soc., 2021, 143, 9368.
5. A. Potrzásaj, M. Ociepa, W. Chaładaj, D. Gryko, Org. Lett., 2022, 24, 2469.
6. K. Rybicka-Jasińska, W. Shan, K. Zawada, K.M. Kadish, D. Gryko, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 15451.



New bipolar N-doped PAHs based on dibenzoazepine and naphthalene monoimide scaffolds. From the synthesis to the application in the field of organic optoelectronics

Marcin Lindner

*Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
e-mail: marcin.lindner@icho.edu.pl*

We report an efficient synthetic strategy towards nonplanar N-PAHs with intrinsic D-A electronic structures¹ which are, for the first time, applied as yellow to orange TADF/RTP OLED emitters (Fig. 1, **I**). The entirely fused, and curved system leads to remarkable PLQY (up to 86%) OLEDs fabricated with the developed N-PAHs as TADF/RTP emitters were unprecedented for this class of compounds showing EQE as high as 12% along with satisfactory operational stability. Its further post-functionalization² with set of auxiliary donors let us obtain a set of highly emissive dyes (PLQY up to 96%) and successfully fabricate a series of TADF OLEDs devices with a yellow to orange-red electroluminescent emission color. Their analyses revealed significant EQE up to 21.9% and pronounced luminance (up to 31 000 cd/m²) which is the highest recognized for N-doped PAHs investigated in OLED domain.

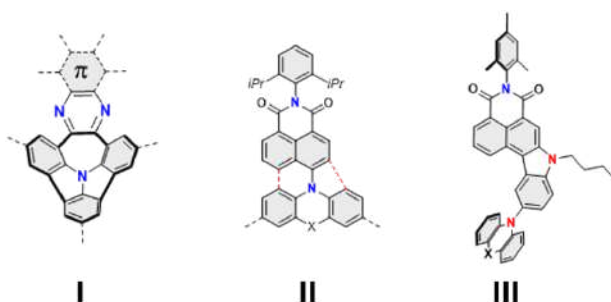


Fig. 1. Progress in the synthesis of bipolar N-doped PAHs (**I**) and fused (**II**) as well as annulated (**III**) NMI dyes

In addition, our efforts capitalize on the synthesis of curved bipolar nanographenes based on naphthalene monoimide (NMI) thoroughly fused with electron-rich segments. This was generated because of intermolecular tandem reactions catalyzed by Pd complexes.³ Furthermore, the introduction of pyrrolizidine⁴ let us to obtain dyes (Fig. 1, **II**) that emit red and NIR light ($\lambda_{FL} \sim 640-740$ nm). The desymmetrization of the NMI scaffold and the introduction of a fully conjugated indole equipped with auxiliary electron donors (Fig. 1, **III**) resulted in highly stable and efficient TADF emitters.⁵ The red emitting dye ($\lambda_{EL} = 613$ nm) system containing phenothiazine demonstrated excellent PLQY of 95.6% and EQE_{max} of 23.6%

1. J. Wagner, P. Zimmermann Crocomo, M.A. Kochman, A. Kubas, P. Data, M. Lindner, *Angew. Chem. Int Ed.* 2022, 61, e202202232. (HOT PAPER) Highlighted in *Synfacts*: 10.1055/s-0041-1738208, 18, 07, (0742), (2022).
2. J. Wagner, D. Kumar, M.A. Kochman, T. Gryber, M. Grzelak, Kubas, P. Data, M. Lindner, *ACS Appl Mat. Interf.* 2023, 15, 31, 37728–37740.
3. K. Bartkowski, P. Zimmermann Crocomo, M.A. Kochman, D. Kumar, A. Kubas, P. Data, M. Lindner *Chem. Sci.* 2022, 13, 10119-1012818.
4. K. Bartkowski, A.K. Gupta, T. Matulaitis, M. Morawiak, E. Zysman Colman, M. Lindner, *M. Org. Chem. Front.* 2024, 11, 755-760.
5. M. Grzelak, D. Kumar, M.A. Kochman, G. Wiosna-Sałyga, M. Morawiak, A. Kubas, P. Data, M. Lindner. *Chem. Sci.* 2024, 15, 8404-8413.



Cykloaddycja, cykloizomeryzacja i sprzężanie: nowe reakcje i nowe zastosowania w syntezie złożonych układów poliaromatycznych

Stanisław Krompiec

*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii
e-mail: stanislaw.krompiec@us.edu.pl*

Rozwój technologii związanych z przyjaznym środowisku pozyskiwaniem energii, w tym organicznej elektroniki i fotowoltaiki to dziś jedno z głównych wyzwań i zadań nauki - badań podstawowych i aplikacyjnych. Udoskonalanie organicznych ogniw fotowoltaicznych (OPV), diod elektroluminescencyjnych (OLED), tranzystorów polowych (OFET) czy innych technologii i urządzeń opartych na półprzewodnikach organicznych angażuje wiele zespołów na całym świecie. Najważniejszym elementem tych badań jest poszukiwanie nowych, bardziej efektywnych materiałów, w tym zwłaszcza nanomateriałów. Jest to zadanie multidyscyplinarne: dla chemii i syntezy organicznej, chemii kwantowej, chemii materiałów i technologii elektronicznej. Wśród materiałów dla technologii elektronicznej i fotowoltaiki szczególne miejsce zajmują pochodne naftalenu, antracenu, perylenu, bisantenu, koronenu i inne, bardziej pi-rozszerzone układy poliaromatyczne, w tym układy o różnych kształtach - w tym szczególnie funkcjonalizowane [1-3].

Przedmiotem wykładu będą nowe możliwości w dziedzinie syntezy i pi-ekspansji układu naftalenu, antracenu, perylenu, bisantenu i perylenobisimidu z wykorzystaniem cykloaddycji Dielsa-Aldera, cykloaddycji [2 + 1 + 2 + 1] - z udziałem acetylenów oraz arynów. Przedstawione zostaną także nowe możliwości ekspansji układów pi-elektronowych jakie stwarza odkryty przez nasz zespół tandem reakcji cykloaddycji-cykloizomeryzacji (z udziałem perylenu i jego pochodnych oraz diynów). Pi-ekspansja wyżej wymienionych układów realizowana przez nasz zespół należy do strategii APEX - najważniejszej obecnie strategii rozszerzania układów aromatycznych w ściśle zaprojektowany sposób. Co ważne, pokazane zostanie znaczenie chemisty in silico - na etapie planowania struktur docelowych, analizowania możliwych ścieżek reakcji oraz rozumienia właściwości otrzymanych struktur. Należy podkreślić, iż zdecydowana większość związków docelowych należy do funkcjonalizowanych nanografenów o różnych kształtach i różnej wielkości. W drodze do struktur docelowych opracowano także nowe metody syntezy: pochodnych 2-piranonu z butadiynów, aryloetynylo-arylonaftalenów i antracenu, dibenzoperylenobisimidu. Dla wybranych związków docelowych przedstawione będą również wyniki badań fizykochemicznych: wyniki pomiarów optycznych, termicznych, elektrochemicznych. Jednakże głównym celem badań, a więc i motywem przewodnim wykładu będzie rozwój reakcji cykloaddycji, które jak wiadomo, należą do najważniejszych w chemii i syntezie organicznej.

Podziękowania dla Narodowego Centrum Nauki za granty:

[1] S. Krompiec (kierownik), Nr 2019/33/B/ST4/00962, OPUS 17, „*Od perylenu do funkcjonalizowanych nanografenów o oczekiwanych właściwościach*”, 2020-2024.

[2] S. Krompiec (kierownik), Nr 2019/35/B/ST4/00115, OPUS 18, „*Strategia APEX w syntezie funkcjonalizowanych nanografenów z 1,4-diaryno-1,3-butadiynów oraz perylenu i jego pochodnych: nowe domino Diels-Alder cykloaddycja-cykloaromatyzacja*”, 2020-2024.

1. A. Kurpanik, M. Matussek, G. Szafraniec-Gorol, M. Filapek, P. Lodowski, B. Marcol-Szumilas, W. Ignasiak, J. G. Małecki, B. Machura, M. Małecka, W. Danikiewicz, S. Pawlus, S.Krompiec, Chem. Eur. J., 2020, 26, 12150.
2. A. Kurpanik, M. Matussek, P. Lodowski, G. Szafraniec-Gorol, M. Krompiec, S. Krompiec, Molecules, 2020, 25, 5373.
3. S. Krompiec, A. Kurpanik-Wójcik, M. Matussek, B. Gołek, A. Mieszczanin, A. Fijołek, Materials, 2022, 15, 172.



Metaloorganiczne związki antymitotyczne a przełamanie oporności wielolekowej

Damian Plażuk

*Pracownia Spektroskopii Molekularnej, Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź
e-mail: damian.plazuk@chemia.uni.lodz.pl*

Związki antymitotyczne są jednymi z podstawowych leków stosowanych w chemioterapii wielu nowotworów. Konwencjonalne leki antymitotyczne, takie jak taksany i alkaloidy barwinka, zakłócają dynamikę mikrotubul. Jednakże ich stosowaniu towarzyszą poważne skutki uboczne. Ponadto mogą prowadzić do wystąpienia oporności wielolekowej (MDR), co skutkuje nawrotem choroby i niepowodzeniem terapii. Poszukiwanie nowych związków antymitotycznych charakteryzujących się większą specyficznością i mniejszymi skutkami ubocznymi lub związków zdolnych do przełamania bariery oporności wielolekowej jest wysoce pożądane.[1]

W ramach prowadzonych badań opracowaliśmy metaloorganiczne związki wykazujące wysoką aktywność przeciwnowotworową oraz zdolność do przełamania oporności wielolekowej.

Podziękowanie: Badania finansowane z projektu NCN (UMO-2018/29/B/ST5/01736)

1. I. Marzo, J. Naval, *Biochem. Pharmacol.* 2013, 15, 86, 703.
2. K. Chrabąszcz, A. Błaż, M. Gruchała, M. Wachulec, B. Rychlik, D. Plażuk, *Chem. Eur. J.* 2021, 27, 20, 6254.



Zastosowanie *N*-heterocyklicznych karbenów w zrównoważonej syntezie materiałów funkcjonalnych

Kamil Hanek, Aleksandra Mermela, Patrycja Żak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
pkw@amu.edu.pl*

N-Heterocykliczne karbeny (NHC) stanowią potężne narzędzie w różnych dziedzinach chemii, w związku z czym nieustannie są one przedmiotem kolejnych badań naukowych.¹ Najczęściej wykorzystywane są jako ligandy w syntezie kompleksów metali przejściowych,² choć duże znaczenie, zwłaszcza w kontekście zielonej chemii, ma także użycie ich w roli organokatalizatorów.³ Atrakcyjność tego typu związków wynika głównie z ich niższej toksyczności i szkodliwości względem środowiska, zdolności do katalizowania reakcji w łagodnych warunkach oraz ograniczenia powstawania produktów ubocznych. Obecnie *głównym mankamentem procedur opracowanych z ich udziałem jest wciąż wysoki załadunek katalizatorów kształtujący się najczęściej na poziomie 5-20 mol%, złożone systemy katalityczne wymagające licznych dodatków wspomagających, niejednokrotna konieczność stosowania mieszanin szkodliwych rozpuszczalników organicznych oraz niski nadmiar enancjomeryczny finalnych produktów. Rozwiązanie tych problemów może stanowić zastosowanie szczególnie modnych w ostatnich latach NHC ligandów o przestrzennie rozbudowanych podstawnikach zlokalizowanych przy atomach azotu,⁴ które utrudniają potencjalne przegrupowania zachodzące w obrębie wysoce reaktywnych stanów przejściowych i w konsekwencji zwiększają selektywność procesów.*

W komunikacie przedstawione zostaną nowe, organokatalityczne i zgodne z założeniami zielonej chemii metody syntezy estrów i tioestrów oparte na reakcjach α,β -nienasyconych związków karbonylowych z alkoholami i tiolami.⁵ Poza klasycznym podejściem prowadzenia reakcji w roztworach zaprezentowana zostanie także możliwość mechanochemicznego otrzymania wybranych materiałów. Ważny aspekt stanowić będzie wykorzystanie zaproponowanych protokołów w syntezie nowej klasy nanomateriałów opartych na jednostkach silseskwioxanowych (SQ), optymalizacja procedur w kierunku podwyższenia wydajności i selektywności badanych układów, a także próba wyjaśnienia mechanizmów opracowanych przemian katalitycznych.

Podziękowanie: Badania finansowane przez ID-UB, projekt nr 102 Minigranty Doktoranckie 102/13/SNŚ/0001

1. F. Glorius et al., *Nature* 2014, 510, 485.
2. G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 5151.
3. M. Pareek, Y. Reddi, R. B. Sunoj, *Chem. Sci.* 2021, 12, 7973.
4. J. Balogh, A. M. Z. Slawin, S. Nolan, *Organometallics* 2012, 31, 3259.
5. M. Bołt, K. Hanek, P. Żak, *Org. Chem. Front.* 2022, 9, 4846.
6. M. Bołt, A. Mermela, K. Hanek, P. Żak, *Chem. Commun.* 2023, 59, 956.
7. M. Bołt, K. Hanek, D. Frąckowiak, P. Żak, *Inorg. Chem. Front.* 2023, 10, 4190.



Metateza olefin jako użyteczna metoda syntezy wartościowych związków organicznych z surowców odnawialnych

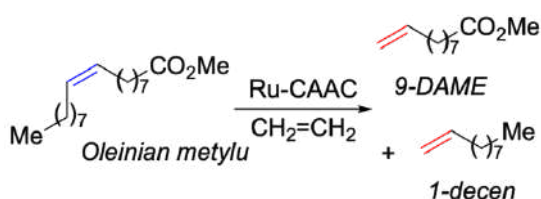
Anna Kajetanowicz

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089, Warszawa
e-mail: a.kajetanowicz@uw.edu.pl

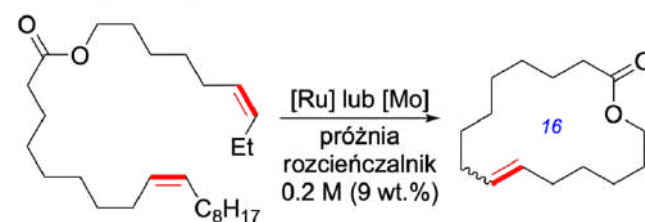
Metateza olefin, katalizowana kompleksami metali przejściowych, w szczególności rutenu i molibdenu, stanowi wydajną i wszechstronną metodologię syntezy wiązań podwójnych węgiel-węgiel. Technologia ta jest dobrze znana zarówno naukowcom, jak i specjalistom z przemysłu chemicznego, ze względu na szeroką dostępność katalizatorów umożliwiającą przekształcanie różnorodnych substratów w wartościowe produkty.

Współczesne badania w tej dziedzinie skupiają się głównie na wykorzystaniu surowców pochodzenia naturalnego, takich jak oleje roślinne czy oleje wytwarzane przez algi, do produkcji wartościowych związków chemicznych, między innymi makrocyklicznych piżm (1) czy kwasu 9-decenoowego (2), które mają istotne znaczenie dla przemysłu perfumeryjnego i kosmetycznego. Obecnie reakcje metatezy olefin mogą być prowadzone w obecności minimalnej ilości katalizatora, nawet rzędu pojedynczych ppm, a ponadto mogą być realizowane w sposób stereoselektywny, co umożliwia kontrolę konfiguracji wiązania podwójnego, wpływającej na właściwości uzyskanych produktów.

Etenoliza



Makrocyklizacja



W trakcie wykładu przedstawię nasz wkład w poszerzanie możliwości tej metodologii, również w kontekście zastosowań przemysłowych.

1. a) A. Sytniczuk, M. Dąbrowski, Ł. Banach, M. Urban, S. Czarnocka-Śniadała, M. Milewski, A. Kajetanowicz, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 8895-8901. b) A. Sytniczuk, M. Milewski, M. Dąbrowski, K. Grela, A. Kajetanowicz, *Green Chem* 2023, 25, 2299-2304.
2. a) A. Sytniczuk, A. Kajetanowicz, K. Grela, *Chem Catal.* 2023, 3, 100713. b) A. Sytniczuk, F. Struzik, V. Purohit, K. Grela, A. Kajetanowicz, *Catal. Sci. Technol.* 2023, 13, 3682-3688. c) A. Sytniczuk, F. Struzik, K. Grela, A. Kajetanowicz, *Chem. Sci.* 2023, 14, 10744-10755



Hydrosililowanie wiązań potrójnych węgiel-węgiel

Adrian Franczyk, Kinga Stefanowska-Kątna, Jędrzej Walkowiak,
Jakub Szyling, Tomasz Sokolnicki

*Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
e-mail: adrian.franczyk@amu.edu.pl*

Hydrosililowanie¹⁻³ wiązań potrójnych węgiel-węgiel, zarówno terminalnych, jak i wewnętrznych, daje unikalną możliwość otrzymania wszystkich izomerów addycji przy użyciu tego samego zestawu substratów, przy zmianie jedynie zastosowanego katalizatora i warunków prowadzenia reakcji. Ponadto proces ten cechuje się wysoką tolerancją na różnorodne grupy funkcyjne, może być prowadzony w atmosferze powietrza, w niemalże nieograniczonym spektrum rozpuszczalników i w szerokim zakresie temperatur. Dlatego jego zastosowanie w preparatyce zarówno prostych, jak i wyrafinowanych związków chemicznych wydaje się być jak najbardziej uzasadnione.

W niniejszym komunikacie przedstawiamy nasze próby sprostania wyzwaniu w obszarze hydrosililowania alkinów i 1,3-dienów strukturalnie różnymi silanami, siloksanami i poliedrycznymi oligosilsekwioksanami (POSS). Podczas wystąpienia zaprezentowany zostanie dobór najefektywniejszych katalizatorów oraz warunki reakcji dla określonych zestawów reagentów, prowadzący do uzyskania szerokiego spektrum związków krzemooorganicznych, charakteryzujących się różnorodną strukturą i właściwościami fizykochemicznymi.⁴⁻¹⁰

Podziękowanie: Autorzy dziękują za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Badań i Rozwoju: LIDER/6/0017/L-9/17/NCBR/2018 oraz Narodowemu Centrum Nauki nr UMO-2018/31/G/ST4 /04012.

1. B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluć, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, 2009.
2. B. Marciniak, C. Pietraszuk, P. Pawluć, H. Maciejewski, *Chem. Rev.* 2022, 122, 3996.
3. J. Walkowiak, J. Szyling, A. Franczyk, R. L. Melen, *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, 869.
4. K. Stefanowska, J. Szyling, J. Walkowiak, A. Franczyk, *Inorg. Chem.* 2021, 60, 11006.
5. J. Szyling, R. Januszewski, K. Jankowska, J. Walkowiak, I. Kownacki, A. Franczyk, *Chem. Commun.* 2021, 57, 4504.
6. K. Stefanowska, T. Sokolnicki, J. Walkowiak, A. Czapik, A. Franczyk, *Chem. Commun.* 2022, 58, 12046.
7. K. Stefanowska, J. Nagórny, J. Szyling, A. Franczyk, *Sci. Rep.* 2023, 13(1), 14314.
8. J. Szyling, J. Walkowiak, A. Czapik, A. Franczyk, *Sci. Rep.* 2023, 13(1), 10244.
9. T. Sokolnicki, A. Franczyk, R. Kozak, J. Walkowiak, *Inorg. Chem. Front.*, 2023, 10, 5897.
10. K. Stefanowska-Kątna, M. Szymkowiak, J. Nagórny, A. Czapik, J. Walkowiak, A. Franczyk, *J. Catal.* 2024, 434, 115519.

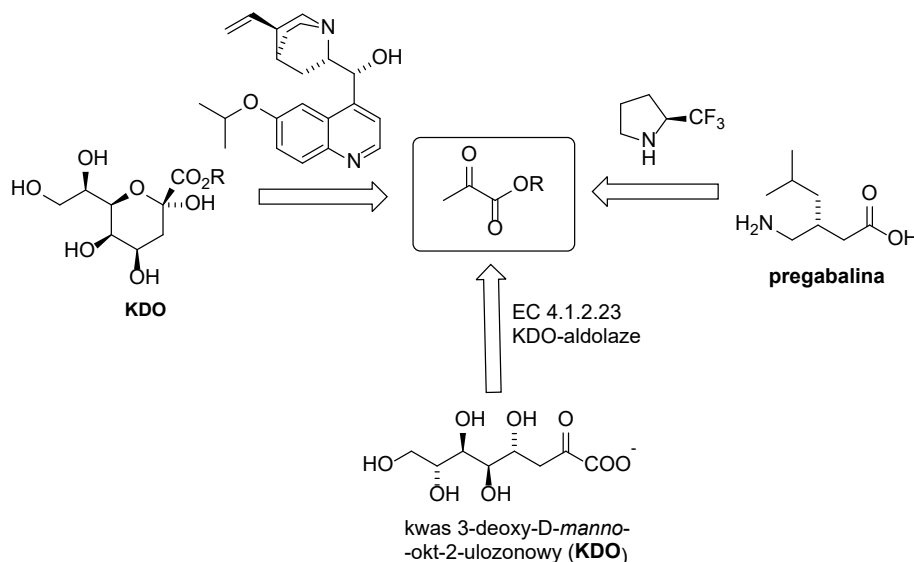


Biomimetyczne reakcje pirogronianów: organokataliza

Jacek Młynarski

Instytut Chemii Organicznej PAN
e-mail: jacek.mlynarski@gmail.com

Pomimo znaczącej roli kwasu pirogronowego i fosfoenolpirogronianu (PEP) w biotransformacjach,^[1] wykorzystanie pirogronianów jako substratów w katalizie asymetrycznej było przez lata ograniczone do kilku przykładów o niewielkim znaczeniu praktycznym. Ponadto, mimo że wiele enzymów aktywuje cząsteczkę kwasu pirogronowego z wykorzystaniem mechanizmu enaminowego, to nie udało się powtórzyć tych transformacji z użyciem organokatalizatorów.^[2] Dopiero niedawno udało się zastosować organokatalizę do biomimetycznej syntezy związków naturalnych^[3] i bioaktywnych^[3] z estrów kwasu pirogronowego. Na wykładzie zostaną przedstawione przykłady zastosowania znanych i nowych organokatalizatorów w syntezie kwasów ulozonowych i pochodnych kwasu γ -aminomasłowego (GABA).



1. M. F. Utter, D. B. Keech, *J. Biol. Chem.* 1963, 238, 2603–2608; D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2004.
2. P. Dambruoso, A. Massi, A. Dondoni, *Org. Lett.* 2005, 7, 4657–1660.
3. O. El-Sepelgy, J. Młynarski, *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 281–286; M. A. Molenda, S. Baś, O. El-Sepelgy, M. Stefaniak, J. Młynarski, *Adv. Synth. Catal.* 2015, 357, 2098–2104; S. Baś, R. Kusy, M. Pasternak-Suder, C. Nicolas, J. Młynarski, O. R. Martin, *Org. Biomol. Chem.* 2018, 16, 1118–1125; M. A. Molenda, S. Baś, J. Młynarski, *Eur. J. Org. Chem.* 2016, 4394–4403; M. Pasternak-Suder, W. Pacułt, S. Baś, J. Młynarski, *ChemistrySelect* 2020, 5, 7370–7374.
4. Ł. Włoszczak, R. Karczewski, J. Młynarski, *Adv. Synth. Catal.* 2024, 366, 1583–1589.

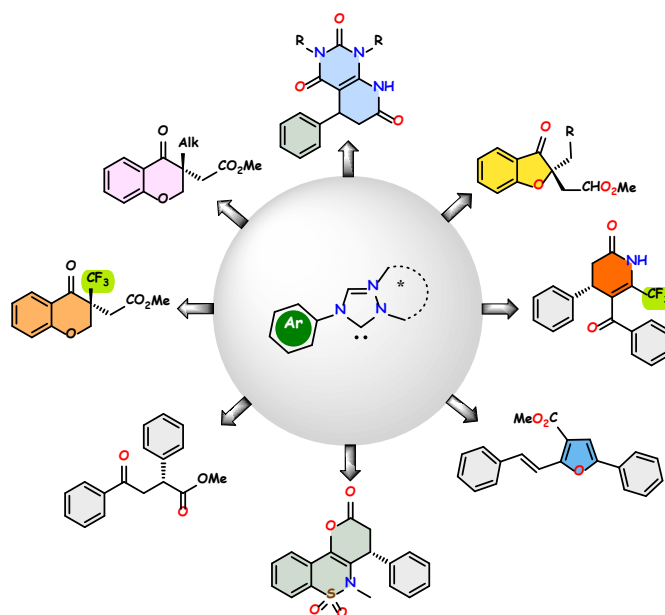


Stereokontrolowana synteza funkcjonalizowanych molekuł organicznych za pomocą nukleofilowej organokatalizy NHC

Zbigniew Rafiński, Karina Mroczyńska, Izabela Barańska

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Gagarina 7, 87-100, Toruń
e-mail: payudo@chem.umk.pl

W dynamicznie rozwijającym się obszarze organokatalizy, N-heterocykliczne karbeny (NHC) zyskały w ostatnich latach ogromną uwagę ze względu na ich unikalną zdolność do katalizowania szerokiego zakresu transformacji chemicznych, zarówno poprzez reakcje typu umpolung, jak i non-umpolung. Wysoka stereoselektywność wielu reakcji katalizowanych przez NHC, w połączeniu z szerokim spektrum aktywacji cząsteczek, otwiera drogę do syntezy różnorodnych syntonów i konstrukcji cząsteczek, które są niedostępne w oparciu o klasyczne metody syntezy organicznej.



Wykład ten skupi się na wykorzystaniu strategii umpolung i non-umpolung w syntezie heterocyklicznych układów o różnej konstrukcji pierścienia z użyciem N-heterocyklicznych karbenów (NHC).

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki (UMO-2016/22/E/ST5/00469); (UMO-2022/47/O/ST4/02432)

1. Rafiński et al. *Org. Lett.* 2024, 26, 3514.
2. Rafiński et al. *Org. Lett.* 2024, 26, 1207.
3. Rafiński et al. *Adv. Synth. Catal.* 2024, 366, 1285.
4. Rafiński et al. *Chem. Commun.* 2024, accepted; Rafiński et al. *Chem. Commun.* 2021, 57, 9999.



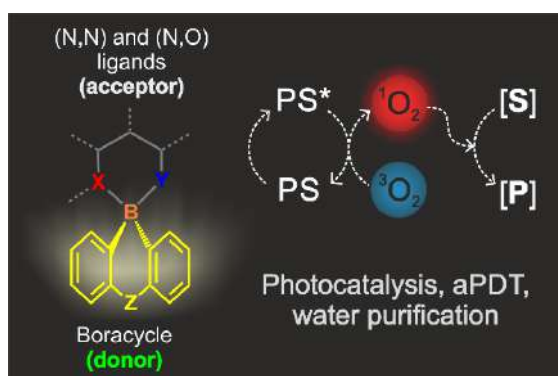
Trypletowe fotocuczulacze boroorganiczne: od projektowania do zastosowań

Krzysztof Durka, Paulina H. Marek-Urban

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: krzysztof.durka@pw.edu.pl

Zainteresowanie fotoaktywnymi związkami boroorganicznymi wiąże się z możliwościami ich zastosowania w optoelektronice, sensorach chemicznych, medycynie, a ostatnio również w fotokatalizie. Obecnie dużo uwagi poświęca się układom, w których możliwe są przejścia pomiędzy wzbudzonymi stanami singletowymi i trypletowymi. Formalnie wzbronione zasadami mechaniki kwantowej, mogą być jednak aktywowane dzięki odpowiednio zaprojektowanej strukturze molekularnej. W tym kontekście szczególnie istotne jest zrozumienie podstawowej relacji pomiędzy strukturą związku, jego właściwościami elektronowymi, mobilnością konformacyjną, interakcją z otoczeniem a właściwościami fotofizycznymi.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie nowa strategia projektowania efektywnych, wolnych od atomów ciężkich trypletowych fotocuczulaczy boroorganicznych.¹⁻⁴ Zaproponowana koncepcja opiera się na separacji przestrzennej części donorowej oraz akceptorowej poprzez czterokoordynacyjny atom boru. Jak wykazały przeprowadzone badania, kluczowym elementem strukturalnym otwierającym możliwość aktywacji przejścia międzysystemowego do stanu trypletowego jest obecność sztywnego rdzenia boracyklicznego. Poruszone zostaną zagadnienia związane z syntezą tych układów – głównie z wykorzystaniem odpowiednich prekursorów metaloorganicznych, a także badaniem ich właściwości optycznych i fotokatalitycznych. Otrzymywane związki zostały wykorzystane w roli fotocuczulaczy tlenu singletowego w reakcjach utleniania związków organicznych. Z kolei dalsza modyfikacja strukturalna hydrofilowymi grupami funkcyjnymi doprowadziła do otrzymania układów fotocuczulających, które zostały z powodzeniem zastosowane w fotoinaktywacji mikroorganizmów. Dodatkowo przedstawione zostaną strategie tworzenia fotoaktywnych materiałów heterogenicznych wykorzystanych w antymikrobowej terapii fotodynamicznej jak również w procesach oczyszczania wody. Ponadto, przedstawiona będzie korelacja struktura-właściwości, podkreślając rolę świadomego projektowania związków.



Rys. 1. Związki boroorganiczne oparte na sztywnych jednostkach boracyklicznych jako efektywne fotocuczulacze.

Podziękowanie: Finansowanie badań w ramach projektu OPUS 20 „Efektywne fotocuczulacze oparte na sztywnych układach boroorganicznych jako generatory tlenu singletowego” (UMO-2020/39/B/ST4/02370).

1. K. Durka, et.al. *J. Org. Chem.*, 2021, 86, 12714.
2. J. Adamek, P. H. Marek-Urban, K. Woźniak, K. Durka, S. Luliński, *Chem. Sci.*, 2023, 14, 12133.
3. P. Marek-Urban, K. Urbanowicz, K. Wrochna, H. Barrens, A. Blacha-Grzechnik, P. Pander, T. Muller, K. Woźniak, K. Durka, *Chem. Eur. J.*, 2023, e202300680.
4. P. H. Marek-Urban, D. R. Natkowski, K. Wrochna, A. Zuba, G. Jędrzejczyk, A. Blacha-Grzechnik, M. Grzywa, K. Woźniak, K. Durka, *Dyes Pigm. Accepted for publication*.

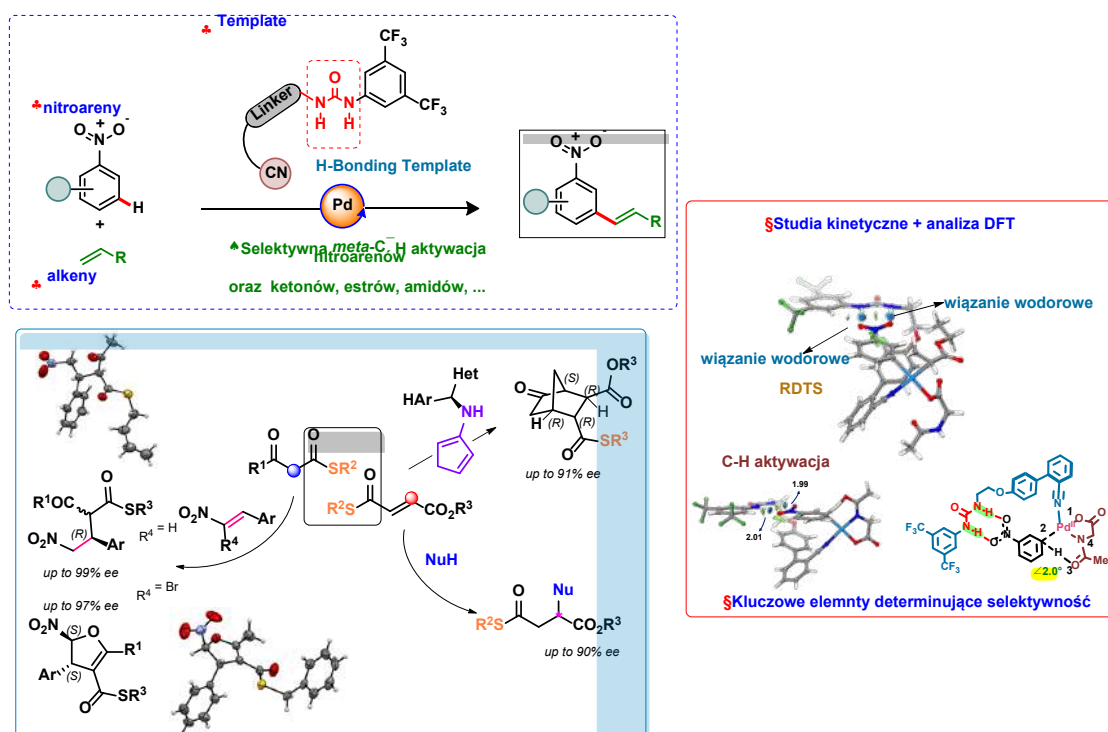


Słabe wiązania wodorowe jako wydajne narzędzie w kontroli regio- i stereoselektywności

Rafał Kowalczyk

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Bioorganicznej
e-mail: rafal.kowalczyk@pwr.edu.pl

W prezentacji przedstawione zostaną wybrane przykłady kontroli przebiegu reakcji za pomocą katalizatorów lub templatów, których istotnym czynnikiem odpowiedzialnym za przebieg tworzenia wiązań C-C odgrywają wiązania wodorowe. Począwszy od wykorzystania organokatalizatorów z pojedynczym donorem wiązania wodorowego, przez donory dwucentrowe w reakcjach niedocenianych tioestrów (Schemat 1, dół), po nowe podejście, w którym układ mocznika zapewnia regioselektywny przebieg reakcji insercji palladu do wiązania C-H nitroarenów i selektywną olefinację w pozycji meta pierścienia aromatycznego (Schemat 1, góra).



Rys. 1. Przykłady reakcji prezentowane w wystąpieniu.

Prezentacja wyników będzie opierała się na wynikach analizy przebiegu omawianych reakcji uzyskanych za pomocą eksperymentów oraz narzędzi obliczeniowych (KS-DFT). Celem wystąpienia będzie próba udowodnienia jak istotną rolę odgrywają z pozoru słabe oddziaływania wodorowe, a także oddziaływania warstwowe π - π lub C-H π w kontroli selektywności omawianych transformacji.

1. Maiti, D. Dutta, B. et al. *Hydrogen Bonding Template Enables Remote Meta-C-H Alkylation of Nitroarenes*, 05 February 2024, PREPRINT (Version 1) available at Research Square [https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3906318/v1].
2. Dajek M, Kubiak P, Bąkiewicz J, Dziuk B, Kowalczyk R. *Betaketothioesters in Organocatalysis: Harnessing Nucleophilic Reactivity, the Fluorophobic Effect, and Expanding the Substrate Repertoire*. ChemRxiv. 2024; doi:10.26434/chemrxiv-2023-nl054-v2.



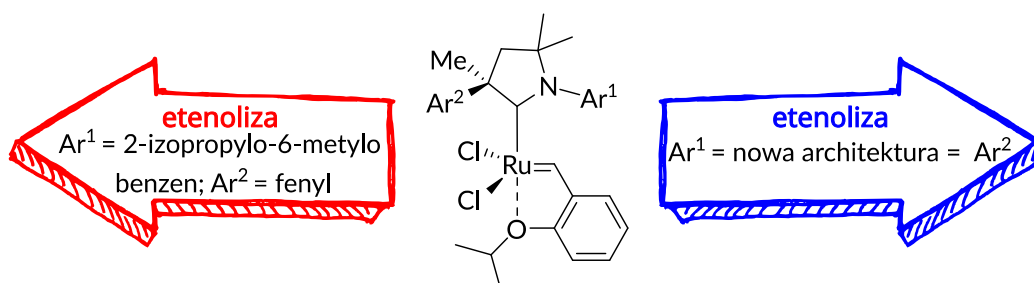
Nowe kompleksy rutenu z cyklicznymi(alkilo)(amino) karbenami — zastosowanie w metatezie olefin

Adrian Sytniczuk, Filip Struzik, Anna Kajetanowicz, Karol Grela

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska
e-mail: a.sytniczuk@uw.edu.pl

Kompleksy rutenu oparte na ligandach typu CAAC (cyklicznych(alkilo)(amino) karbenach; *ang. cyclic (alkyl)(amino) carbene*) należą do grupy bardzo trwałych i aktywnych katalizatorów metatezy olefin. Po raz pierwszy zsyntezowane i opublikowane w 2005 roku ligandy CAAC bardzo szybko znalazły zastosowanie w katalizie, m. in. w syntezie kompleksów metali przejściowych, w tym prekatalizatorów metatezy olefin. Kompleksy rutenu z ligandami typu CAAC są głównie wykorzystywane w reakcji etenolizy,^[1] o czym świadczą liczne prace naukowe i zgłoszenia patentowe,^[2] jednakże znalazły również zastosowanie w metatezie krzyżowej (*ang. cross metathesis*), w tym w reakcjach z olefinami typu III, takimi jak akrylonitryl,^[3] a także w metatezie z zamknięciem pierścienia (*ang. ring closing metathesis*).^[4]

Nasze prace koncentrują się na opracowywaniu nowych klas ligandów CAAC i odpowiadających im kompleksów rutenowych, a także na badaniu ich aktywności w modelowych reakcjach metatezy. Struktura podstawników arylowych w ligandach CAAC jest ściśle skorelowana z ich aktywnością w poszczególnych rodzajach metatezy olefin. Opracowaliśmy grupę kompleksów rutenowych zdolnych do katalizowania w bardzo wydajny sposób reakcji etenolizy nienasyconych estrów kwasów tłuszczowych. Zaprojektowane przez nas ligandy o unikalnej architekturze pozwoliły na otrzymanie bardzo aktywnych i stabilnych kompleksów umożliwiając prowadzenie reakcji etenolizy z załadunkiem 0.5 ppm katalizatora.



1. A. Sytniczuk, A. Kajetanowicz, K. Grela, *Chem Catalysis* 2023, 3, 100713.
2. R. Gawin, A. J. Tracz, P. Krajczyk, *New Ruthenium Complexes, Methods of Their Preparation and Their Application in the Cross Olefin Metathesis Reaction*, 2022, PL434983A1.
3. A. Sytniczuk, F. Struzik, K. Grela, A. Kajetanowicz, *Chem. Sci.* 2023, 14, 10744–10755.
4. R. Gawin, A. Kozakiewicz, P. A. Guńka, P. Dąbrowski, K. Skowerski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 981–986.



Pochodne 1,3,5-triazyny – związki o zróżnicowanych właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych

Beata Kolesińska

*Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
e-mail: beata.kolesinska@p.lodz.pl*

Klasyczna metoda stosowana do syntezy pochodnych 1,3,5-triazyny polega na nukleofilowej substytucji atomów chloru w chlorku cyjanuru (CC) [1]. Wraz ze wzrostem liczby podstawników zmniejsza się reaktywność związku, co wpływa na zmiany warunków prowadzenia syntezy oraz pozwala kontrolować ilość wbudowywanych podstawników. Obecnie produkcja CC przekracza 100 000 ton rocznie [2]. Użyteczność syntetyczna i duże znaczenie przemysłowe CC wynikają głównie z łatwości zachodzenia substytucji nukleofilowej. Pierścień 1,3,5-triazyny (s-triazyny) jest elementem strukturalnym związków stosowanych jako m.in. herbicydy, barwniki, polimery, związki wysokoenergetyczne. Pochodne 1,3,5-triazyny ze względu na szeroki zakres właściwości biologicznych są szczegółowo badaną klasą związków. Wykazują one m.in. działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwzapalne oraz przeciwnowotworowe [3]. W Instytucie Chemii Organicznej PŁ prowadzone są również badania nad zastosowaniem CC jako substratu do syntezy różnorodnych związków. Kluczowe było opracowanie wydajnych i bezpiecznych metod przekształcania CC w mono- i di-podstawione pochodne 1,3,5-triazyn w podwyższonej skali. Opracowane metody otrzymywania 2,4-dichloro-6-metoksy-1,3,5-triazyny (DCMT) oraz 2-chloro-4,6-dimetoksy-1,3,5-triazyny (CDMT) umożliwiły nam prowadzenie badań nad zastosowaniem pochodnych 1,3,5-triazyny jako: odczynników kondensujących, związków o aktywności przeciwnowotworowej zawierającej grupę 2-chloroetyloaminową, wielofunkcyjnych związków o poprawionej aktywności biologicznej (zwiększenie selektywności działania) oraz modyfikacji (zwiększanie biokompatybilności) powierzchni ciał stałych [4, 5].

1. C. Zhang, M.-T. Ban, K. Zhu, L.-Y. Zhang, Z.-Y. Luo, S.-N. Guo, D.-M. Cui, Y. Zhang, *Org. Lett.* 2017, 19, 3947-3949.
2. Cyanuric acid and cyanuric chloride. Huthmacher, K., Most, D. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
3. U. Divya, K. Jagdish, K. Komalpreet, J. Palak, *Mini Rev. Org. Chem.* 2020, 17, 8.
4. J. Fraczyk, B. Kolesińska, M. Świontek, W. Lipiński, D. Drozdowska, Z.J. Kamiński, *Anticancer Agents Med. Chem.* 2016, 16, 1435-1444.
5. a) J. Fraczyk, A. Rosowski, B. Kolesińska, A. Koperkiewicz, A. Sobczyk-Guzenda, Z.J. Kaminski M. Dudek, *Nanomaterials* 2018, 8, 908; b) J. Fraczyk, M. Walczak, Z.J. Kaminski, *J. Pep. Sci.* 2018, 24, e3063.



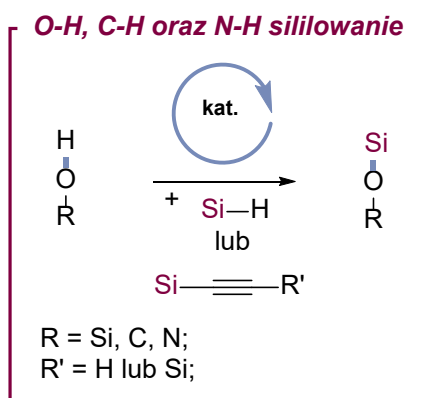
Wodorosilany oraz alkinylosilany jako efektywne odczynniki sililujące

Krzysztof Kuciński

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: kucinski.k@amu.edu.pl

Chlorosilany stanowią główne odczynniki sililujące stosowane w syntezie chemicznej.¹ Pomimo oczywistych zalet w postaci ceny oraz szerokiej dostępności, cechuje je również szereg wad tj. tworzenie korozyjnych produktów ubocznych, czy też wysoka wrażliwość na wilgoć. W związku z tym, naukowcy rozpoczęli poszukiwania alternatywy dla halosilanów. W tym kontekście najczęściej testowane są wodorosilany, głównie ze względu na fakt, iż drugim produktem reakcji jest gazowy wodór.² Ponadto, wielu naukowców podjęło się zbadania reaktywności karbosilanów, w tym alkenylo- oraz alkinylosilanów.²

W niniejszym komunikacie przedstawiono najnowsze dokonania, podkreślając wykorzystanie wodorosilanów oraz alkinylosilanów w syntezie wartościowych pochodnych, takich jak siloksany,^{3,4,5} etery sililowe,³ sililowane terminalne alkiny,⁶ czy też aminosilany⁷ (Rysunek 1). We wszystkich przypadkach użyto komercyjnie dostępnych i stosunkowo tanich katalizatorów.



Rys. 1. Tworzenie wiązań C–Si, N–Si, oraz O–Si na drodze dehydrogenującego lub dealkinującego sprzęgania.

Prezentowane układy reakcyjne cechują się wysoką chemoselektywnością oraz efektywnością, często nieosiągalną lub trudną do osiągnięcia innymi metodami. Biorąc pod uwagę kombinację pożądanych cech, oczekuje się, że opracowane metody stanowiąc będą obiecującą alternatywę dla istniejących metodologii.

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki, grant nr. UMO-2021/43/D/ST4/00132.

1. M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*; Wiley: 2000.
2. K. Kuciński, H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 459, 214456.
3. K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7, 4190-4196.
4. K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, 2020, 4042-4049.
5. M. Markwitz, K. Łyczek, Q. Bu, K. Kuciński, *Inorg. Chem. Front.*, 2024, in press, doi: 10.1039/D4QI01184H.
6. K. Kuciński, G. Hreczycho, *ChemCatChem*, 2022, 14, e202200794.
7. K. Kuciński, G. Hreczycho, *Chem. Commun.*, 2022, 58, 11386-11389.



Intensyfikacja transportu masy w obecności pola elektromagnetycznego na przykładzie transdermalnego transportu leków

Rafał Rakoczy¹, Paula Ossowicz-Rupniewska¹, Paulina Bednarczyk¹,
Maciej Konopacki¹, Marian Kordas¹, Anna Nowak²

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

²Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, ul. Rybacka 1, 70-204 Szczecin

Transdermalne podawanie leków (TPL) stanowi alternatywę dla doustnego podawania leków i iniekcji podskórnych. Tego typu systemy są opracowywane od 1979 r., ale wciąż poszukuje się nowych metod zwiększenia transportu substancji aktywnych przez skórę, ponieważ jest to metoda bezpieczna, powszechnie stosowana, szczególnie u pacjentów z uszkodzonym przewodem pokarmowym lub w stanie *śpiączki* [1].

Istotnym czynnikiem ograniczającym TPL jest bariera skórna, która stanowi główną przeszkodę dla przenikania cząsteczek substancji aktywnych, co utrudnia rozwój tej metody podażu leków. Dlatego w literaturze przedmiotu można znaleźć różnego typu metody zwiększenia efektywności zjawisk transportowych przez skórę [2]. Wśród testowanych systemów znajdują się te, które dostarczają do organizmu małowcząsteczkowe lipofilowe leki lub stosują wzmacniacze w postaci odpowiednio dobranych związków chemicznych – promotorów wchłaniania. Stosowane są również techniki takie jak mikronakłucia, ablacja termiczna, mikrodermabrazja, elektroporacja i ultradźwięki. W ostatnich latach pojawiły się innowacyjne podejścia, wykorzystujące zaawansowane technologie, takie jak nanotechnologia i biotechnologia, które oferują nowe możliwości w zakresie TPL. Nanocząsteczki mogą służyć jako nośniki leków, umożliwiając bardziej precyzyjne dostarczanie substancji czynnych do pożądaných miejsc w organizmie. Biotechnologia, z kolei, pozwala na opracowanie biologicznie zgodnych materiałów, które mogą poprawić przenikalność skóry i zmniejszyć ryzyko reakcji alergicznych.

W ramach pracy zostanie przedstawiona alternatywna metoda do stosowanych obecnie systemów TPL, bazująca na zastosowaniu różnego typu pola elektromagnetycznego. Analizowany system zapewnia nieinwazyjną i bezbolesną metodę podawania leków, charakteryzujący się zwiększoną przenikalnością. Badania nad zastosowaniem pól elektromagnetycznych wykazały, że mogą one znacząco zwiększyć przepuszczalność skóry, co pozwala na skuteczniejsze dostarczanie leków. Ponadto, tego rodzaju metoda może być łatwo dostosowana do potrzeb indywidualnych pacjentów, co zwiększa jej potencjalne zastosowanie kliniczne.

1. A. Alkilani et al. *Pharmaceutics*, 2015, 7, 438.
2. M.R. Prausnitz et al. *Nat Biotechnol*, 2008, 26, 1261.



Electrochemistry And Photochemistry For Sustainable Organic Synthesis

Katarzyna Rybicka-Jasińska

*Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
e-mail: katarzyna.rybicka-jasinska@icho.edu.pl*

To address the sustainability issues of the existing industrial processes for producing fine chemicals and pharmaceuticals, we should develop alternative methods that raise energy efficiency, atom economy and eliminate toxic chemicals. Electrochemistry together with photochemistry are one of the greenest ways for driving chemical transformations, since their application improves atom economy, efficiency and prevents generation of toxic wastes.[1] Both of them have given rise to new and efficient access to some of the most reactive intermediates, that are challenging or impossible to generate by traditional chemical methods. Our main efforts concern development of new methods for an ecological and sustainable organic synthesis. We described the application of NHC-Cu three-coordinate complexes as photocatalysts in energy and electron transfer reactions.[2] On the other hand, we also described mild and efficient electrochemical methods for [2+1] and [2+2] cycloaddition reactions of alkene radical cations towards synthesis of cyclopropanes and cyclobutanes.[3] The advantages of this methods include the mild, metal and catalyst free conditions, simple setup, and scalability of the procedure.

Podziękowanie: Grant SONATA 2020/39/D/ST4/015

1. a) S. Waldvogel at all Chem. Sci. 2020, 11, 12386; b) K. D. Moeller Tetrahedron 2000, 56, 9527; c) P. S. Baran at all Chem. Rev. 2017, 117, 13230; [4] a) D.W.C. MacMillan at all J. Org. Chem. 2016, 81, 6898; b) P. Melchiorre at all Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 3730; c) T. P. Yoon at all Chem. Rev. 2016, 116, 10035; d) M. Rueping at all Chem. Sci. 2020, 11, 4051; e) F. Glorius at all Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 7190.
2. K. Rybicka-Jasińska, Z. Szeptuch, H. Kubiszewski, A. Kowaluk, Org. Lett. 2023, 25, 1142-1146.
3. K. Grudzień, Z. Szeptuch, H. Kubiszewski, W. Chaładaj, K. Rybicka-Jasińska, J. Org. Chem. 2024, DOI: 10.1021/acs.joc.4c00450.



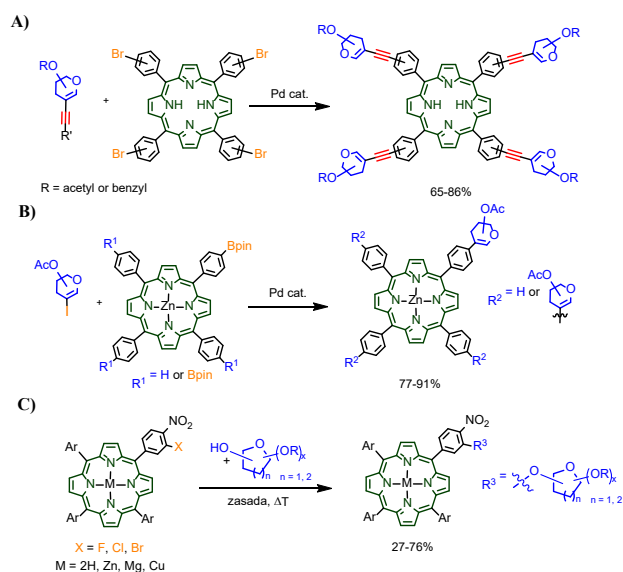
Mariaż cukrów z porfirynami - nowe strategie syntezy glikoporfiryn

Maciej Malinowski, Bartosz Godlewski, Dariusz Baran, Mariusz Rosa, Ilona Grabowska-Jadach, Sandra Skorupska, Katarzyna Gorczyca, Jakub Mitrzak, Stanisław Ostrowski

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny; e-mail: maciej.malinowski@pw.edu.pl

Porfiryny i porfirynoidy to fascynująca grupa związków powszechnie występujących w przyrodzie, a współcześnie szeroko badanych w wielu obszarach potencjalnych zastosowań, np. jako materiały do zastosowań w optoelektronice, w detekcji jonów czy jako molekularnych maszyn funkcjonalnych.¹ W ostatnich latach, nasz zespół skupia się nad wykorzystaniu porfiryn jako fotouczulaczy w bezinwazyjnej metodzie leczenia chorób nowotworowych – terapii fotodynamicznej (PDT). Szczególny potencjał zastosowania upatrujemy w glikoporfirynach – w których obecność cukrowej jednostki poprawia rozpuszczalność fotouczulacza w płynach ustrojowych, zwiększa selektywność terapii oraz zmniejsza cytotoksyczność ciemną terapeutyku. Tym samym otrzymane związki można traktować jako obiecujący przykład fotouczulaczy trzeciej generacji.

Z punktu widzenia chemii organicznej, opracowanie efektywnej metody otrzymywania glikoporfiryn wciąż stanowi niebagatelne wyzwanie syntetyczne. W literaturze brakuje ogólnych procedur prowadzących do szerokiej biblioteki związków tej klasy. Docelowa strategia syntetyczna wymusza opracowanie oryginalnego podejścia i kompromisu, który pozwoli połączyć dwie klasy związków tak dalece różnych w kontekście właściwości chemicznych. W niniejszym wystąpieniu przedstawione zostaną badania zespołu nad tematyką syntezy glikoporfiryn. Zaprezentowane zostaną opracowane strategie otrzymywania hybryd porfirynowo-cukrowych bazując na wykorzystaniu reakcji Sonogashiry,² Suzukiego-Miyaury³ czy reakcji substytucji nukleofilowej w pierścieniu aromatycznym (S_NAr).⁴



Rys. 1. Strategie syntezy glikoporfiryn

Podziękowanie: Praca została sfinansowana przez Politechnikę Warszawską. Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB). Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/51/D/ST5/00384).

1. Y. Shi, F. Zhang, R. J. Linhardt, *Dye. Pigment.* 2021, 188, 109136.
2. B. Godlewski, D. Baran, M. de Robichon, A. Ferry, S. Ostrowski, M. Malinowski, *Org. Chem. Front.* 2022, 9, 2396.
3. B. Godlewski, M. Malinowski, *Adv. Synth. Catal.* 2024, DOI: 10.1002/adsc.202400273.
4. M. Rosa, N. Jędryka, S. Skorupska, I. Grabowska-Jadach, M. Malinowski, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 11321.



Novel donor-acceptor carbazole-containing boron difluoride complexes based on benzo[4,5]azole ligands

Hanna Zinchenko,^{1,2} Khrystyna Ivaniuk,^{1,3} Magda Ceborska,⁴ Mykhaylo Potopnyk^{1,2}

¹ *Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224, Warsaw, Poland;
e-mail: hanna.zinchenko@icho.edu.pl*

² *Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Akademika Kuharya Str. 5,
02000, Kyiv, Ukraine*

³ *Department of Electronic Devices, Lviv Polytechnic National University,
pl. Sv. Yura 1, 79000, Lviv, Ukraine*

⁴ *Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszyński University in Warsaw,
K. Woycieckiego 1/3, 01-938, Warsaw, Poland*

Carbazole is one of the most commonly used building blocks in organic electronics. The large interest in carbazole derivatives caused by their good hole-transporting properties, high stability, low cost of the starting material, and convenient modification of its structure [1]. Carbazole-based compounds as well as the carbazole units themselves can play different roles in devices: being used in the active layers as neat films of the emitter, as the host and/or as the guest in the host-guest systems. Due to the possibility to utilize both prompt and delayed fluorescence, as well as phosphorescence, carbazole derivatives are highly important in optoelectronics [2–5].

In this context, our interest was focused in the use of carbazole in the discovery of highly luminescent donor-acceptor dyes. In the communication we will present the design, synthesis, and photophysical properties of novel family of donor-acceptor organic dyes based on 1,3-benzo[4,5]azole ligands. Due to the presence of fluorine atoms, the formation of hydrogen bonding intermolecular interactions in the solid state enhance their solid-state luminescence. Meanwhile the photophysical properties can be tuned by exchanging the chalcogen atom in the benzo[4,5]azole building block.

The presentation will pay particular attention to materials exhibiting aggregation-induced emission. Additionally, the application of these boron difluoride complexes in organic light-emitting diodes (OLEDs) will also be discussed.

Acknowledgement: This research was supported by the “Long-term program of support of the Ukrainian research teams at the Polish Academy of Sciences carried out in collaboration with the U.S. National Academy of Sciences with the financial support of external partners”.

1. B. Wex, J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 8622-8653.
2. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, Nature, 2012, 492, 234-238.
3. M. Chihiro, T. Takumi, U. Tomomi, E. Tadashi, Chem. Eur. J. 2016, 22, 7508-7513.
4. P. Ledwon, Organic Electronics, 2019, 75, 105422.
5. R. Liu, C. Liu, C. Fu, Z. Zhu, K. Chen, C. Li, L. Wang, Y. Huang, Z. Lu, Angew. Chem. Int. Ed. 2024, 63, e202312534.



Organokatalityczne reakcje dearomatyzacyjne katalizowane *n*-heterocyklicznymi karbenami

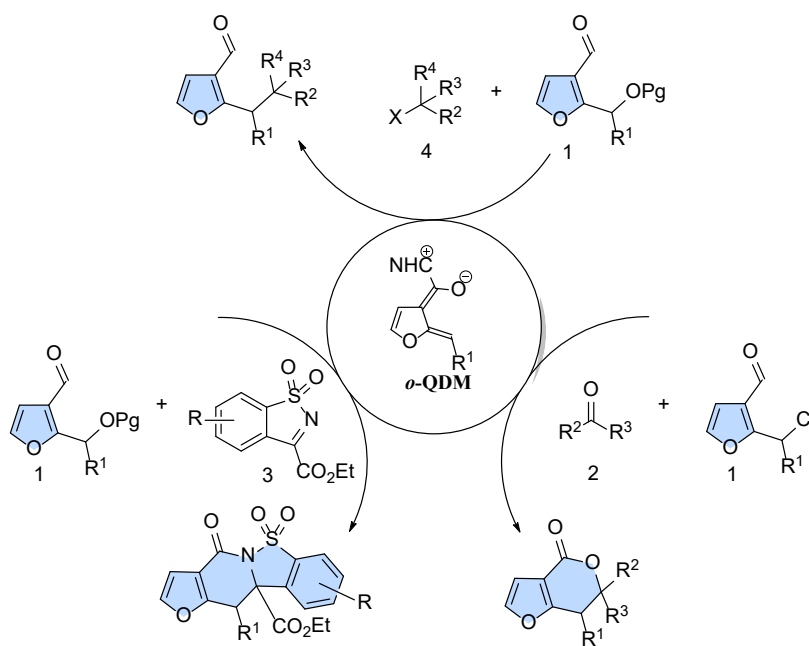
Anna Skrzyńska,^a Aleksandra Topolska, Mateusz Dyguda, Artur Przydacz, Łukasz Albrecht

^aPolitechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Organicznej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
e-mail: anna.skrzynska@p.lodz.pl

Reakcje katalizowane przez *N*-heterocykliczne karbeny (NHC) stanowią potężną strategię **umożliwiającą konstrukcję** nowych, strukturalnie złożonych cząsteczek.¹ *N*-Heterocykliczne karbeny powszechnie stosowane są jako organokatalizatory w wielu typach reakcji dzięki możliwości generowania za ich pomocą unikalnych, kluczowych związków pośrednich o zróżnicowanej reaktywności. Katalizatory NHC z powodzeniem są również wykorzystywane w reakcjach dearomatyzacyjnych.²

Przedstawione na Schemacie 1 reakcje prezentują podejście do funkcjonalizacji pochodnych 3-furaldehydu **1** z wykorzystaniem *N*-heterocyklicznych karbenów jako organokatalizatorów.

Kluczowym etapem opracowanych procesów jest dearomatyzacja pierścienia furanu i utworzenie związku pośredniego, który ma charakter reaktywnego *orto*-chinodimetanu (*o*-QDM). Otrzymane docelowe związki są wynikiem reakcji formalnej (4+2)-cykloaddycji pomiędzy pochodnymi 3-furaldehydu **1** i aktywnymi ketonami **2** lub iminami **3**. Podjęto również badania nad katalizowaną światłem widzialnym, dearomatyzującą reakcją alkilowania pochodnych 3-furfuralu **1**.³



Schemat 1.

Projekty finansowane w ramach programów: Sheng (UMO-2018/30/Q/ST5/00466) Narodowego Centrum Nauki (Adv. Synth. Catal. **2022**, 364, 1434) oraz Miniatura 7 (Rodnikowe reakcje z udziałem *N*-heterocyklicznych karbenów - poszukiwanie nowych układów reakcyjnych-2023/07/X/ST5/00817)

1. D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, Chem. Rev., 2015, 115, 9307.
2. G. Zhen, K. Jiang, B. Yin, ChemCatChem, 2022, 14, 897.
3. A. Przydacz, A. Topolska, A. Skrzyńska, Ł. Albrecht, Adv. Synth. Catal., 2022, 364, 1434.

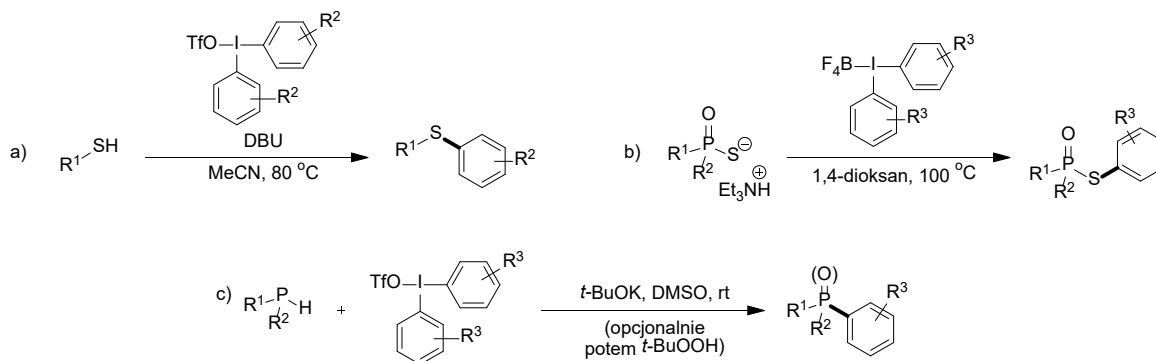


Arylowanie nukleofili siarkowych i fosforowych za pomocą soli diaryljodoniowych

Marcin Kałek, Ajit K. Jha, Adam A. Rajkiewicz, Sudeep Sarkar, Natalia Wojciechowska,
Kacper Szczepański

Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, Banacha 2C, 02-097 Warszawa
e-mail: m.kalek@cent.uw.edu.pl

Substancje zawierające wiązanie heteroatom–aryl są wszechobecne w związkach naturalnych i farmaceutykach. Mają one także szerokie zastosowanie w syntezie, zarówno jako prekursorzy do dalszych przekształceń, jak i jako ligandy dla metali i organokatalizatory. W chwili obecnej najbardziej ogólną metodą otrzymywania tego typu połączeń są reakcje sprzęgania krzyżowego katalizowane kompleksami metali przejściowych, np. palladu. Pomimo ich dużej wszechstronności, charakteryzują się one nieodłącznymi wadami, takimi jak wysoka cena katalizatorów i możliwe zanieczyszczenie produktów śladowymi pozostałościami metali. W tym kontekście, w ostatnich latach nasz zespół opracował szereg reakcji arylowania nukleofili heteroatomowych w warunkach wolnych od metali przejściowych, za pomocą soli diaryljodoniowych (Rys. 1).¹



Rys. 1. Arylowanie (a) tioli, (b) tiofosforanów oraz (c) fosfin za pomocą soli diaryljodoniowych.

W szczególności zaprezentowana zostanie reakcja arylowania tioli, pozwalająca na syntezę sulfidów arylowych zawierających szeroki zakres podstawników arylowych, z szeregu tioli, w tym alkilowych, arylowych i heteroarylowych (Rys. 1a).^{1a} Ponadto przedstawione będzie S-arylowanie diestrów tiofosforanowych, umożliwiające otrzymywanie w łagodnych i prostych warunkach różnorodnych produktów, w tym np. pochodnych dinukleotydów i TADDOL-u, jak również innych pokrewnych związków fosforoorganicznych (Rys. 1b).^{1b} Co bardzo istotne, reakcja przebiega z pełną retencją centrum stereogenicznego przy atomie fosforu, otwierając wygodny dostęp do związków P-chiralnych. Wreszcie, zastosowanie soli diaryljodoniowych pozwoliło także na selektywne arylowanie fosfin drugorzędowych, prowadzące do niesymetrycznych fosfin arylowych i odpowiadających im tlenków (Rys. 1c).^{1c} Omówione będą również wyniki badań obliczeniowych nad mechanizmami opracowanych reakcji.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantów 2016/22/E/ST5/00566 oraz 2020/37/B/ST4/01162.

1. (a) S. Sarkar, N. Wojciechowska, A. A. Rajkiewicz, M. Kałek, Eur. J. Org. Chem. 2022, e202101408; (b) S. Sarkar, M. Kałek, Org. Lett. 2023, 25, 671; (c) A. K. Jha, S. Sarkar, K. Szczepanski, M. Kałek, w przygotowaniu.



Diarylometylofosfoniany – związki wyjściowe do otrzymania fluorescencyjnych fosforowych pochodnych antracenu

Łucja Knopik^{1,2} Marek Koprowski¹, Bogdan Dudziński¹, Krzysztof Owsianik¹, Vivek Vivek^{1,2},
Ewa Różycka-Sokołowska³, Piotr Bałczewski^{1,3}

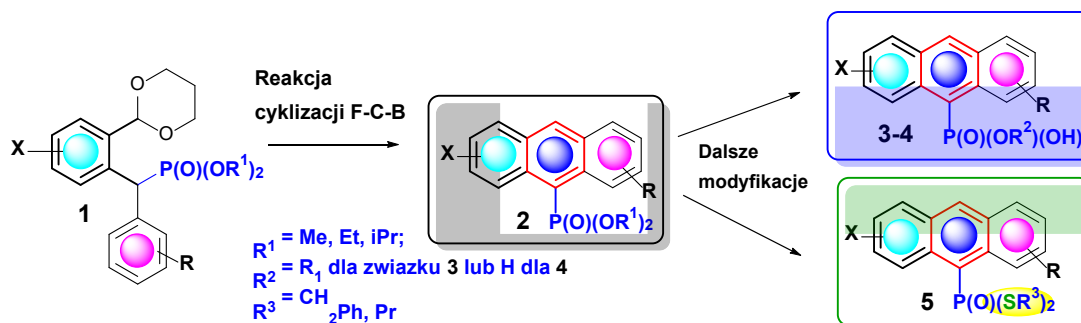
¹Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź.

²Szkoła Doktorska BioMedChem UŁ i Instytutów PAN w Łodzi, ul. Banacha 12/16, 91 403 Łódź

³Uniwersytet im. Jana Długosza w Częstochowie, Armii Krajowej 13/15, 42-200

e-mail: lucja.knopik@cbmm.lodz.pl

Fosfoniany odgrywają istotną rolę w wielu dziedzinach chemii [1]. Pomimo obiecujących właściwości antrylofosfonianów, czyli układów, które szczególnie budzą nasze zainteresowanie, nie zostały one dostatecznie zbadane, a układy o wysokim stopniu podstawienia są praktycznie nieznanne. Niewielka dostępność tego typu układów może wynikać z ograniczeń syntetycznych, ponieważ ogólnie stosowane metody otrzymywania antrylofosfonianów, cechują drastyczne warunki reakcji. Jest to znaczne utrudnienie, zwłaszcza w syntezie wysoko podstawionych układów. Ponadto, antrylofosfoniany są związkami wyjściowymi do otrzymania innych fosforopodstawionych pochodnych antracenu, jak np. kwasy antrylofosfonowe, które wykazują zdolność do tworzenia samoorganizujących się monowarstw (SAM), związków szczególnie ważnych w chemii materiałowej [2].



Rys. 1. Wykorzystanie diarylometylofosfonianów dialkilu **1** do otrzymania antrylofosfonianów i ich pochodnych **2-5**.

W wystąpieniu omówiona zostanie nowa metoda syntezy antrylofosfonianów **2**, na podstawie opracowanej przez nas reakcji cyklizacji Friedela-Craftsa-Bradshera (F-C-B), do której związkami wyjściowymi są diarylometylofosfoniany dialkilu **1**. Ponadto, zaprezentowane zostaną dalsze przekształcenia otrzymanych fosfonianów **2** do monoestrów kwasu 10-antrylofosfonowego **3**, kwasów **4** oraz ditioestrów **5**. Największą zaletą opracowanej przez nas metody jest stosowanie łagodnych warunków reakcji na wszystkich etapach syntezy, co przekłada się na jej dobrą, końcową wydajność (Rys.1). Dodatkowo, zbadano właściwości fotofizyczne otrzymanych układów i wykazano m.in., że posiadają bardzo dobre wydajności kwantowe fotoluminescencji i duże przesunięcia Stokesa. Możliwość wprowadzania wielu grup funkcyjnych o zróżnicowanym charakterze elektronowym do pierścienia antracenu, pozwala je modyfikować.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr UMO 2019/33/B/ST4/02843 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. a) R.Jojart *et al.* Bioorg. Chem., 2021, 104914; b) Y. Shi *et al.* J. Med. Chem. 2022, 65, 4291; c) J. Hopkins *et al.* Chem. Mater. 2022, 34, 1, 140.
2. a) A. Cattani-Scholz *et al.*, Langmuir, 2012, 28, 7889 b) Y. Zhou *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20, 20513.



Mechanochemicznie indukowane interkonwersje wybranych heteroatomowych grup funkcyjnych: Aspekty syntetyczne i stereochemiczne

Kamil Bugaj¹, Patrycja Pokora-Sobczak², Tomasz Gierek¹, Małgorzata Deska¹, Lesław Sieroń³,
Jarosław Błaszczak², Jozsef Rabai⁴, Józef Drabowicz^{1,5}

¹Szkoła Doktorska UJD, Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie,
42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15,

²Dział Chemii Organicznej, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi,
90-363 Łódź, Sienkiewicza 112,

³Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka 90-924 Łódź, Żeromskiego 116,
4Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary,

⁵Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15,
e-mail: jozef.drabowicz@cbmm.lodz.pl

Z punktu spełnienia reguł “Zielonej chemii”[1-2] i wymogów ochrony środowiska procedury mechanochemiczne charakteryzują się istotnymi zaletami w porównaniu z eksperymentami prowadzonymi w reaktorach okresowych. Dlatego w ostatnich dwudziestu latach obserwowany jest bardzo szybki rozwój badań nad wykorzystaniem mechanochemii w procesach tworzenia licznych wiązań chemicznych i do realizacji licznych, mniej lub bardziej standardowych, przemian wielu grup funkcyjnych [3-5]. Niedawno rozpoczęliśmy, wiążące się z interkonwersją wybranych heteroatomowych grup funkcyjnych, badania w tej tematyce [6]. W naszym komunikacie zaprezentowane zostaną rezultaty wynikające z rozszerzeniem tych badań o eksperymenty modelowe mające na celu określenie:

- regioselektywności utleniania wybranych siarczków, zwłaszcza pochodnych aryloperfluoroalkilowych.
- syntetycznych aspektów interkonwersji trzeciorzędowych fosfin i ich chalkogenkowych pochodnych
- efektywności reakcji addycji siarki i selenu do tlenków drugorzędowych fosfin i fosforynów dialkilowych
- możliwości asymetrycznej syntezy bicyklicznego sulfuranu opartego o alkoholperfluorokumylowy.

Zaprezentowane zostaną również wyniki analizy rentgenograficznej tlenowego tautomeru kwasu difenylofosfinowego, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$.

Podziękowanie: Autorzy wyrażają podziękowanie dla Pani dr Anety Wróblewskiej za zainteresowanie i wartościowe komentarze

- P Anastas, N. Eghbali, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 301-312.
- <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/greenchemistry>.
- D. Margetić, V. Štrukil Mechanochemical Organic Synthesis, 1st ed.; Elsevier, Inc., 2016.
- B. Ranu, A. Stille Eds. Ball Milling Towards Green Chemistry, RSC Green Chemistry No. 31, 2015.
- Nowe przeglądy: a) A. Krusenbaum, S. Grätz, T.T. Tigineh, L. Borchardt, J. Gon Kim, Chem. Soc. Rev. 2022, 51, 2873; b) O. Bento, F. Luttringer, T.M. El Dine, N. Pétry, X. Bantreil, F. Lamaty, Eur. J. Org. Chem. 2022, 10.1002/ejoc.202101516, 2022.
- a) A. Wróblewska, K. Bugaj, J. Łagiewka, T. Girek, J. Rabai and J. Drabowicz, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2023, 198, 513-516; b) K. Bugaj, P. Pokora-Sobczak, G. Mielniczak, L. Sancineto, C. Santi, J. Drabowicz, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 2023, DOI: org/10.1080/10426507.2023.2281474.

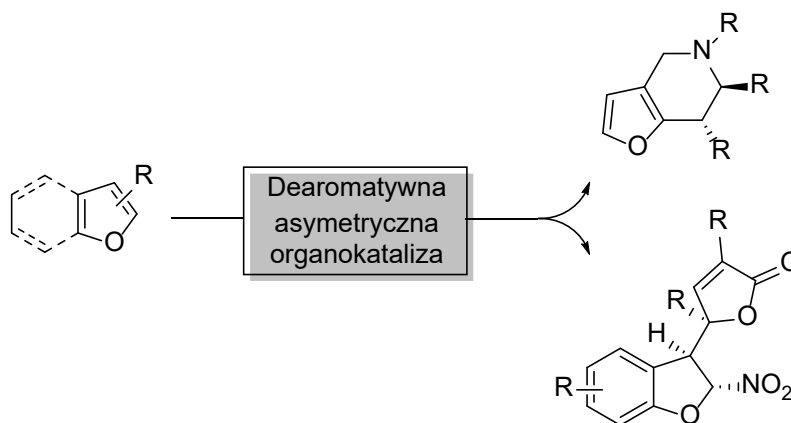


Organokatalityczne reakcje dearomatyzacyjne z udziałem pochodnych furanu

Artur Przydacz, Aleksandra Topolska, Mateusz Dyguda, Anna Skrzyńska, Łukasz Albrecht

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Organicznej
e-mail: artur.przydacz@p.lodz.pl

Mianem reakcji dearomatyzacyjnych określamy transformacje, które zachodzą z tymczasowym lub trwałym zanikiem charakteru aromatycznego przynajmniej jednego z komponentów. Strategia ta, w połączeniu z wysoką skutecznością asymetrycznej organokatalizy w kontrolowaniu stereochemicznego przebiegu reakcji, otwiera interesujące możliwości modyfikacji związków aromatycznych.¹



Rys. 1. Uogólniony schemat reakcji stanowiących przedmiot komunikatu.

W niniejszym komunikacie zaprezentowane są autorskie przykłady organokatalitycznych reakcji dearomatyzacyjnych zachodzących z tymczasową oraz z trwałą dearomatyzacją pierścienia furanu. Tymczasowa dearomatyzacja realizowana jest z wykorzystaniem katalizy kowalencyjnej poprzez utworzenie *in situ* związku pośredniego będącego heterocyklicznym odpowiednikiem ochinodimetanu.² Z kolei trwałą dearomatyzację osiągnięto środkami katalizy niekowalencyjnej, aktywując aromatyczny reagent za pomocą wiązań wodorowych. W obu przypadkach produkty reakcji otrzymano w sposób wysoce stereoselektywny. Ponadto przebieg omawianych reakcji został przeanalizowany eksperymentalnie oraz metodami chemii komputerowej w celu lepszego poznania natury opracowanych transformacji.

Podziękowanie: Przedstawione badania zostały sfinansowane w ramach programu Sheng narodowego Centrum Nauki (UMO-2018/30/Q/ST5/00466) oraz grantu urzędu marszałkowskiego województwa łódzkiego (UMO-2018/30/Q/ST5/00466)

1. A. Przydacz, A. Skrzyńska, Ł. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 63–73.
2. M. Dyguda, A. Przydacz, Ł. Albrecht, *Chem. Commun.*, 2023, 59, 12903–12906.



Wykorzystanie technik mechanochemii w syntezie organicznej

Sebastian Demkowicz, Agata Grobelna, Mikołaj Walter, Olga Ciupak, Karol Biernacki,
Janusz Rachoń

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej,
Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

Ograniczenie ilości zużywanych rozpuszczalników organicznych i ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne było od zawsze jednym z celów chemików zajmujących się syntezą organiczną. Istotnym powodem poszukiwania metod pozwalających na obniżenie ich zużycia jest fakt, iż otrzymuje się je w następstwie obróbki paliw kopalnych, których złoża wyczerpują się w niezwykle szybkim tempie. Postęp technologiczny z biegiem lat doprowadził do zwiększenia zapotrzebowania na wszelkiego rodzaju produkty, do wytworzenia których konieczne jest użycie rozpuszczalników.

Potencjalnym rozwiązaniem tego problemu może być prowadzenie syntez organicznych w sposób bezrozsączalnikowy, z wykorzystaniem technik mechanochemicznych. Mechanochemią określa się różnego rodzaju techniki, w których reakcje indukowane są na skutek działania sił mechanicznych. W skali laboratoryjnej ogranicza się to głównie do wykorzystania młynów kulowych w celu mielenia reagentów, natomiast w skali przemysłowej poza nimi stosowane są także wyciarki śrubowe. Do zalet syntez prowadzonych w warunkach mechanochemicznych należy nie tylko możliwość prowadzenia reakcji w fazie stałej, ale również między innymi skrócenie czasu potrzebnego do przeprowadzenia reakcji chemicznej, odmienna selektywność reakcji, a także możliwość wytworzenia produktów, niepowstających w przypadku klasycznych metod syntezy. Co ważne, prowadzenie reakcji za pomocą młynów kulowych wymaga znacznie mniejszych nakładów energii w porównaniu z metodami rozpuszczalnikowymi czy nawet syntezą z wykorzystaniem reaktorów mikrofalowych. W trakcie wystąpienia zostaną zaprezentowane nowe mechanochemiczne metody otrzymywania *N*-metylowanych amin, niesymetrycznych disulfanów, oraz pochodnych oksadiazoli, opracowane w zespole Katedry Chemii Organicznej Politechniki Gdańskiej.

Podziękowanie: badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (program *Preludium*) nr grantu UMO-2020/37/N/NZ7/02535



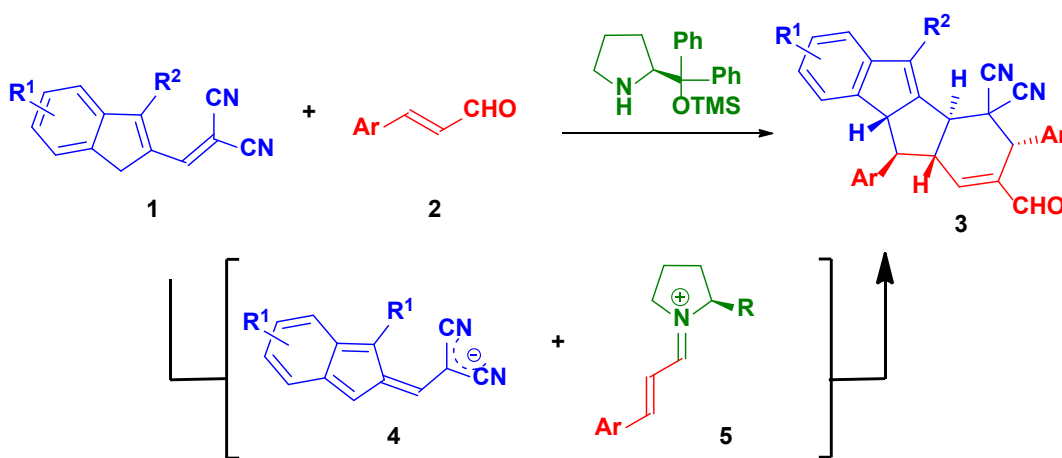
Alkilidenomalononitryle jako prekursorzy polienolanów w organokatalitycznej reakcji kaskadowej inicjowanej przez cykloaddycję wyższego rzędu

Adam Cieśliński¹, Anna Skrzyńska¹, Artur Przydacz¹, Łukasz Albrecht¹

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, ul. Żeromskiego 116, 90 924 Łódź, Polska
e-mail: adam.cieslinski@dokt.p.lodz

Reakcje cykloaddycji stanowią bardzo ważne i potężne narzędzie we współczesnej syntezie organicznej, pozwalają na otrzymywanie złożonych związków cyklicznych i heterocyklicznych. Wśród wielu wariantów reakcji cykloaddycji na wyróżnienie z pewnością zasługują cykloaddycja [4+2] – reakcje Dielsa Aldera i pokrewne transformacje oraz cykloaddycja [3+2], w tym 1,3 dipolarna cykloaddycja i reakcje analogiczne, które są szeroko opisane w literaturze chemicznej [1]. W ostatnich latach zainteresowanie naukowców wzbudziły reakcje cykloaddycji wyższego rzędu, czyli cykloaddycji, w których udział bierze więcej niż 6π elektronów [2]. Potencjał syntetyczny tego typu transformacji nie został jeszcze w pełni zbadany, głównie ze względu na trudności w osiągnięciu całkowitej stereo i regioselektywności reakcji. W przypadku cykloaddycji wyższego rzędu często istnieje możliwość zachodzenia kilku konkurujących ze sobą jednocześnie reakcji pericyklicznych [3].

Celem naszych badań było opracowanie nowej organokatalitycznej, enancjoselektywnej reakcji kaskadowej inicjowanej przez cykloaddycję wyższego rzędu [10+2] [4]. Synteza docelowych produktów zakładała wykorzystanie alkilideno-malononitryli **1** jako prekursorów polienolanów **4** i aktywację związków karbonylowych **2** poprzez utworzenie jonu iminiowego. Optycznie czynne produkty o strukturze **3** otrzymaliśmy z dobrymi wydajnościami, wysoką diastereoselektywnością i znakomitą enancjo-selektywnością.



Rys. 1 Reakcja kaskadowa z udziałem polienolanów **4** inicjowana przez cykloaddycję wyższego rzędu [10+2].

Przedstawione badania są częścią projektu „Gra elektronów: nowe cykloaddycje wyższego rzędu w syntezie organicznej” finansowanego z programu OPUS 21 (UMO-2021/41/B/ST4/03385) Narodowego Centrum Nauki.

1. A. Moyano, R. Rios; Chem. Rev. 2011, 111, 4703.
2. V. Nair, G. Anilkumar, Synlett. 1998, 3, 301-312.
3. J. H. Rigby, Org. React., 2004, 49, 331.
4. A. Cieśliński, A. Skrzyńska, A. Przydacz, Ł. Albrecht, Org. Chem. Front., 2024, 11, 1700-1705.



Nowe możliwości wykorzystania cykloaddycji Dielsa-Aldera: od bisantenu do funkcjonalizowanych, molekularnych nanografenów

Angelika Mieszczanin¹, Patrycja Filipek², Alina Brzęczek-Szafran¹, Anna Chrobok¹,
Stanisław Krompiec²

¹Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

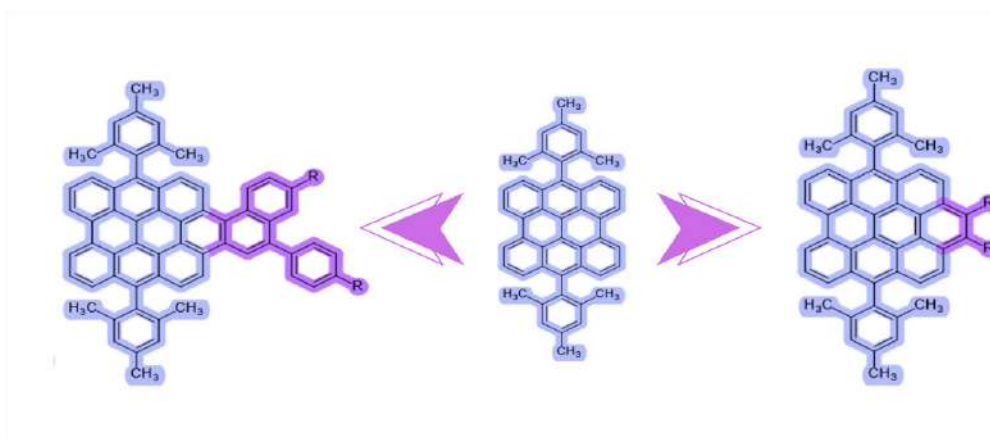
²Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach

e-mail: angelika.mieszczanin@polsl.pl

Z punktu widzenia chemii organicznej, nanografenami określa się rozbudowane policykliczne aromatyczne węglowodory (najczęściej funkcjonalizowane), o zdefiniowanych: strukturze chemicznej i rozmiarach. Różnorodność „talentów” - a więc i zastosowań nanografenów jest imponująca: organiczna elektronika, fotowoltaika, biomedycyna. [1] W kontekście tych aplikacji szczególnie interesujący jest motyw perylenu i jego pochodnych, a w szczególności pi-rozszerzone pochodne bisantenu, które zawierają w pozycjach 7 i 14 grupy o rozbudowanej strukturze sterycznej. Grupy te przeciwdziałają niepożądanym reakcjom, wynikającym z częściowo dirodnikowego charakteru niepodstawionego bisantenu. [2]

Obecnie wiodącą rolę w syntezie nanografenów pełnią: strategia bottom-up oraz APEX (annulacyjna pi-ekspansja), które wykorzystują najnowsze osiągnięcia w dziedzinie syntezy organicznej, m.in. reakcje cykloaddycji i cykloizomeryzacji. Szeroka gama zastosowań funkcjonalizowanych nanografenów wynika z ich różnorodnych właściwości, które można projektować i dostrajać na etapie syntezy poprzez modyfikacje kształtu cząsteczki, grup funkcyjnych czy rozbudowę szkieletu węglowego. [3]

Celem niniejszej pracy była synteza nowych pochodnych 7,14-di(metylo)bisantenu na drodze reakcji cykloaddycji odpowiednio wybranych dienofili do wnętrza struktury bazowej (Rys. 1.). Otrzymane związki oczyszczono za pomocą chromatografii kolumnowej, a ich budowę potwierdzono metodami spektroskopowymi (HRMS i NMR). Dodatkowo, dla wybranych pochodnych dokonano charakterystyki podstawowych właściwości fizykochemicznych w celu określenia ich potencjału aplikacyjnego.



Rys. 1. Struktury zaprojektowanych pochodnych 7,14-di(metylo)bisantenu.

Podziękowanie: Badania realizowane w ramach grantów NCN Opus 17 (UMO-2019/33/B/ST4/00962) i OPUS 18 (UMO-2019/35/B/ST4/00115).

1. A. Kurpanik, et al, *Molecules*, 2020, 25(22), 5373.
2. A. Kurpanik, et al., *Chem. Eur. J.*, 2020, 26(53), 12150-12157.
3. H. Hayashi, N. Aratani, H. Yamada, *Chem. A Eur. J.*, 2017. 23(29), 7000-70083.



Supramolekularne nośniki leków: Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompleksów cholesterylowych pochodnych β -cyklodekstryny z 5-fluorouracylem

Paweł Misiak¹, Bartosz Maliszewski^{1,2}, Agnieszka Z. Wilczewska¹

¹Wydział Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

²Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu w Białymstoku,
Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok
e-mail: p.misiak@uwb.edu.pl

Wyzwania związane z terapią nowotworów obejmują słabą rozpuszczalność i stabilność leków w układzie fizjologicznym. Problemem jest również trudność w ukierunkowanym dostarczaniu środków chemoterapeutycznych, co przekłada się na liczne skutki uboczne wywoływane przez substancje aktywne. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie nośników leków, które mogą poprawić rozpuszczalność i stabilność farmaceutyków. Dodatkowo, dzięki zastosowaniu czynników naprowadzających, mogą one sprzyjać dostarczaniu leków do miejsc zmienionych chorobowo. To z kolei pozwala na obniżenie dawki substancji aktywnej i zniwelowanie negatywnego wpływu na komórki fizjologiczne.^{1,2}

Prezentowane badania dotyczą syntezy i charakterystyki β -cyklodekstryn (β -CD) sfunkcjonalizowanych ugrupowaniami cholesterylowymi. Przedstawione zostanie również kompleksowanie 5-fluorouracylu (5-FU), który jest powszechnie stosowanym lekiem przeciwnowotworowym, głównie w leczeniu raka jelita grubego.¹ Zdolność otrzymanych układów do tworzenia kompleksów z 5-FU została zbadana przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (ATR-FTIR) oraz technik analizy termicznej, takich jak analiza termogravimetryczna (TGA) i różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Na podstawie wyników tych analiz ustalono granice wykrywalności dla stosowanych metod oraz określono maksymalną liczbę cząsteczek leku, które mogą być zawarte w kompleksach z pochodnymi β -CD.

Podziękowanie: Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant Preludium 19 nr 2020/37/N/ST5/02140. Analizy wykonano w Centrum Syntezy i Analizy BioNanoTechno Uniwersytetu w Białymstoku. Wyposażenie Centrum zakupiono z funduszy Unii Europejskiej na lata 2007-2013; projekt POPW.01.03.00-20-034/09-00 oraz POPW.01.03.00-20-004/11.

1. Vodenkova S., Buchler T., Cervena K., Veskrnova V., Vodicka P., and Vymetalkova V., *Pharmacol. Ther.* 206, 107447, 2020.
2. Misiak P., Markiewicz K. H., Szymczuk D., and Wilczewska A. Z., *Polymers*, 12, 2620, 2020.



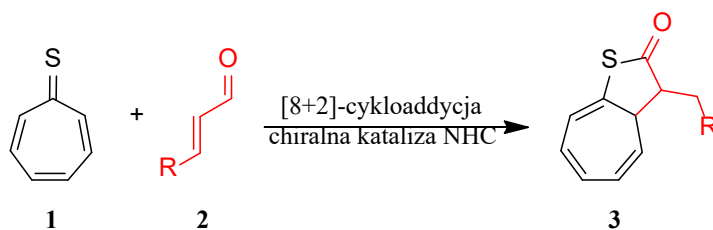
Katalizowana N-heterocyklicznymi karbenami enancjoselektywna reakcja [8+2]-cykloaddycji z udziałem tropotyonu

Joanna Dybowska, Anna Skrzyńska, Artur Przydacz, Weronika Olczyk, Łukasz Albrecht

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź
e-mail: joanna.dybowska@dokt.p.lodz.pl

Reakcje cykloaddycji od lat są niezwykle skutecznym narzędziem syntetycznym wykorzystywanym do otrzymywania związków o budowie pierścieniowej z acyklicznych substratów.^[1] Opisanym zostało wiele przemian zachodzących z udziałem 6 π elektronów, wśród nich m.in. reakcje Diels-Aldera czy 1,3-dipolarne cykloaddycje.^[2,3] Wciąż rozwijającym się obszarem pozostają natomiast cykloaddycje wyższego rzędu (ang. *higher-order cycloadditions* – HOC), zachodzące z udziałem większej liczby elektronów.^[4] Badania prowadzone nad tym rodzajem reakcji stanowią wyzwanie przede wszystkim z uwagi na ich niewielką regio- i chemoselektywność oraz trudność z kontrolą ich stereoselektywności.

N-heterocykliczne karbeny to klasa związków posiadających w swojej strukturze pierścień zawierający karbenowy atom węgla oraz co najmniej jeden atom azotu.^[5] Znajdują one szerokie zastosowanie w syntezie organicznej m.in. jako organokatalizatory w syntezach wykorzystujących związki karbonylowe jako substraty. Chiralne N-heterocykliczne karbeny mogą skutecznie promować powstawanie produktów w sposób enancjoselektywny, co jest szczególnie ważne przy syntezie związków aktywnych biologicznie.



Rys. 1. Reakcja [8+2]-cykloaddycji z wykorzystaniem tropotyonu (1)

Przedmiotem prezentowanej pracy jest nowa reakcja cykloaddycji wyższego rzędu katalizowana chiralnymi N-heterocyklicznymi karbenami z wykorzystaniem tropotyonu (1) i α,β -nienasyconych aldehydów 2. W wyniku przedstawionej przemiany uzyskano 19 związków 3 z dobrymi i bardzo dobrymi wydajnościami (49-91%) w sposób wysoce diastereoselektywny (dr > 20:1). Uzyskane produkty charakteryzuje wysoka czystość optyczna (er 74:26-94:6).

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki Opus 21: Gra elektronów: nowe cykloaddycje wyższego rzędu w syntezie organicznej (UMO-2021/41/B/ST4/03385).

1. A. Moyano, R. Rios, Asymmetric Organocatalytic Cyclization and Cycloaddition Reactions, Chem. Rev. 2011, 111, 4703-4832.
2. A. Grillo, B. M. Bizzarri, Catalytic Enantioselective Diels Alder Reaction: Application in the Synthesis of Antiviral Agents, Catalysts 2022, 12, 150-168.
3. M. Breugst, H.-U. Reissig, The Huisgen Reaction: Milestones of the 1,3-Dipolar Cycloaddition, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 12293-12307.
4. N. I. Jessen, D. McLeod, K. A. Jørgensen, Higher-order cycloadditions in the age of catalysis, Chem 2022, 8, 20-30.
5. M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, An overview of N-heterocyclic carbenes, Nature 2014, 510, 485-496.



„Od Kreacji do Komercjalizacji: Naukowcy w świecie syntezy i sprzedaży związków chemicznych”

Adam Stefan Taszner

Chemat Adam Taszner, e-mail: adam.taszner@chemat.com.pl

Niniejszy abstrakt prezentuje temat komercjalizacji prac naukowych w dziedzinie syntezy związków chemicznych. Prezentacja skupia się na procesie tworzenia nowych związków chemicznych oraz analizuje strategie przekształcania tych odkryć w produkty komercyjne. Przedstawione zostaną studia przypadków z sukcesami w komercjalizacji, pokazujące znaczący wpływ odkryć chemicznych na różne branże. Omówione będą także kluczowe wyzwania związane z komercjalizacją w tej dziedzinie, a także szanse, jakie mogą pojawić się dla naukowców. Podkreślimy etyczne aspekty i zrównoważony rozwój, aby promować odpowiedzialne podejście do komercjalizacji. Abstrakt podsumowuje główne wnioski i zalecenia dla naukowców zainteresowanych sprzedażą swoich prac naukowych oraz wskazuje na przyszłe perspektywy rozwoju komercjalizacji w świecie syntezy związków chemicznych.



Rys. 1. Wychodząc naprzeciw idei łączenia nauki z biznesem przedstawiamy Państwu propozycję współpracy, której celem jest połączenie zasobów polskich uczelni i ośrodków naukowych z naszą wiedzą biznesową oraz dostępem do klientów z całej Europy.

Od momentu powstania w 1990 roku importujemy odczynniki chemiczne od producentów z całego świata i dostarczamy je naukowcom, firmom biotechnologicznym oraz firmom pracującym nad tworzeniem nowych cząsteczek w Polsce i w Europie. Dane wygenerowane przez te wszystkie lata pozwalają nam wytypować jakie odczynniki są teraz potrzebne naszym klientom i produkcja których odczynników może mieć sens biznesowy. Ponadto jesteśmy w stałym kontakcie z naukowcami z zachodnich firm biotechnologicznych oraz uczelni, którzy szukają alternatywnych, tańszych sposobów syntezy potrzebnych im do badań związków niż korzystanie z drogich firmy komercyjnie zajmujących się syntezą na zlecenie dla przemysłu farmaceutycznego.



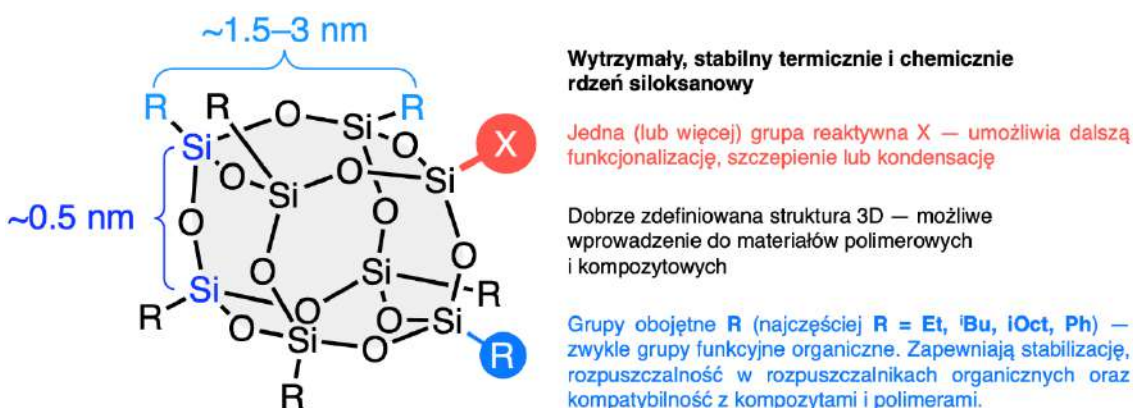
Mielenie kostek nie jest proste — mechanochemia w syntezie silseskwioxanów klatkowych

Dawid Frąckowiak, Agata Staszak, Ewa Pietrzak

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii.

e-mail: dawidoff@amu.edu.pl

Poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany klatkowe (POSS[®], Rys. 1) już od ponad 30 lat cieszą się dużym zainteresowaniem z uwagi na swoje unikalne właściwości oraz możliwe kierunki zastosowań w syntezie nowoczesnych materiałów (polimerów, kompozytów, układów preceramicznych), ligandów oraz modelowaniu katalizatorów heterogenicznych.¹



Rys. 1. Budowa i właściwości silseskwioxanu klatkowego typu T₃.

Niestety, synteza POSS[®] wymaga zużycia dużych ilości rozpuszczalników, wykorzystania żrących chlorosilanów oraz rozmaitych dodatków lub katalizatorów (czynniki kwasowe i zasadowe, sole metali, etc.). Co więcej, dalsza modyfikacja rdzenia silseskwioxanów niesie ze sobą podobne niedogodności.

Jako alternatywę dla syntez rozpuszczalnikowych wybrano mechanochemię. Mechanochemia zajmuje się zmianami właściwości chemicznych oraz fizykochemicznych substancji, zachodzącymi pod wpływem działania energii mechanicznej.² Reakcje mechanochemiczne prowadzone są bez udziału rozpuszczalnika (lub przy użyciu jego objętości śladowych), najczęściej przy wykorzystaniu urządzeń zwanych młynami kulowymi. Do tej pory, opisaliśmy jedynie mechanochemiczną rozbudowę istniejących struktur POSS[®] — syntezę amidokwasów³ i katalizowaną NHC addycję POSS–SH do nienasyconych aldehydów.⁴ W literaturze nie ma żadnych doniesień o tworzeniu rdzeni silseskwioxanów w reakcjach zachodzących w ciele stałym.

W wystąpieniu omówione zostaną dotychczasowe badania nad syntezą POSS[®] w ciele stałym oraz wskazane zostaną przyczyny poważnych trudności jakie napotkano w trakcie prac. Ponadto, przedyskutowane będą również badania nad tworzeniem rdzeni POSS[®] zawierających inne atomy niż krzem (B, Ge, i Sn) — tzw. heterosileskwioxanów.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach grantu NCN SONATA 13 *Mechanochemiczna synteza i funkcjonalizacja makromolekularnych struktur klatkowych pierwiastków bloku p* (UMO-2017/26/D/ST5/00192).

1. D. B. Cordess, P. D. Lickiss, F. Rataboul, Chem. Rev. 2010, 110, 2081.
2. R. T. O'Neill, R. Boulatov, Nat. Rev. Chem. 2021, 5, 148.
3. B. Kaczmarek, M. Szofyga, D. Frąckowiak, ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 15739.
4. M. Bołt, K. Hanek, D. Frąckowiak, P. Żak, Inorg. Chem. Front. 2023, 10, 4190.



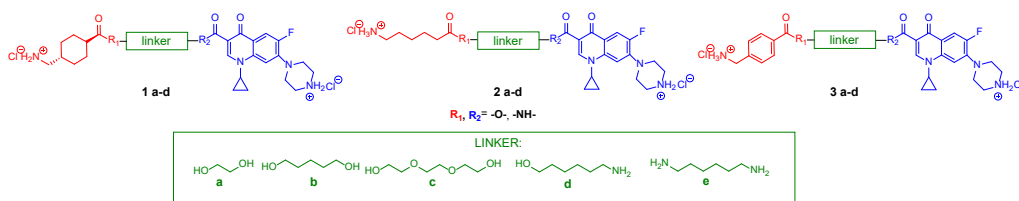
Synteza i aktywność biologiczna nowych pochodnych cyprofloksacyny sprzężonych ze znanymi hemostatykami

Łukasz Janczewski^a, Łukasz Banach^a, Dorota Kręgiel^b, Beata Kolesińska^a

^a Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź; e-mail: lukasz.janczewski@p.lodz.pl

^b Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka,
ul. Wólczajska 171/173, 90-530 Łódź

Hemostaza jest zjawiskiem składającym się z interakcji między składnikami krwi a ścianą naczynia krwionośnego, które jest odpowiedzialne za hamowanie krwawienia po przerwaniu naczyń krwionośnych i utrzymaniu płynności krążącej krwi [1]. Do najpopularniejszych leków antyfibrynolitycznych kontrolujących proces krwawienia należą syntetyczne analogi lizyny, takie jak: kwas traneksamowy (TA), kwas aminokapronowy (EACA) i kwas (4-aminometylo)benzoowy (PAMBA). Cyprofloksacyna, będąca popularnym antybiotykiem z grupy fluorochinolonów, stosowana jest w leczeniu zakażeń bakteryjnych, takich jak infekcje dróg moczowych czy zapalenie płuc, a najsilniejsze działanie wykazuje w stosunku do bakterii Gram-ujemnych [2].



Rys. 1. Syntezowane koniugaty cyprofloksacyny z hemostatykami.

Celem projektu była synteza biblioteki nowych, aktywnych biologicznie i zróżnicowanych strukturalnie związków składających się z cyprofloksacyny oraz znanych hemostatyków połączonych alifatycznym linkerem, które otrzymano w czteroetapowej syntezie z całkowitą wydajnością wynoszącą 33-52%. Wszystkie związki zostały przebadane pod kątem aktywności przeciwbakteryjnej na szczepach *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* oraz *C. albicans*, gdzie charakteryzowały się wysoką aktywnością. Projekt jest kontynuacją badań prowadzonych w Instytucie Chemii Organicznej PŁ [3].

Badania były finansowane z Funduszu Młodych Naukowców nr W-3D/FMN/7G/2022.

1. P. McCormack, *Drugs* 2012, 72, 585–617.
2. A. Abacki, *Pol. J. Chem.* 2005, 77, 2405.
3. Ł. Banach, Ł. Janczewski, J. Kajdanek, K. Miłowska, J. Kołodziejczyk-Czepas, G. Galita, W. Rozpędek-Kamińska, E. Kucharska, I. Majsterek, B. Kolesińska, *Molecules*, 2022, 27, 2271.



Synteza, transformacje oraz właściwości spektroskopowe azyrydino-2-fosfonianów

Mateusz Klarek¹, Tomasz Siodła¹, Tahar Ayad², David Virieux², Magdalena Rapp¹

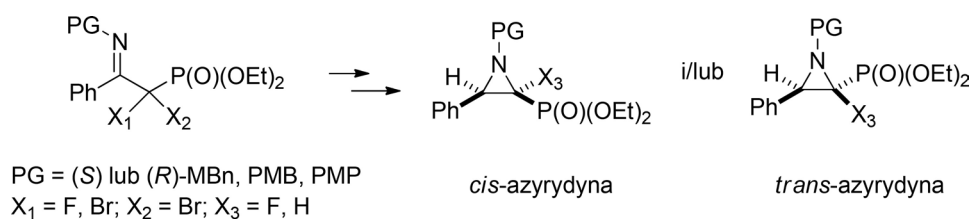
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,

² ICGM, University of Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France,

e-mail: magdrapp@amu.edu.pl

Motyw azyrydyny można nierzadko znaleźć w związkach biologicznie aktywnych [1-2]. Ta grupa związków zawierających heterocykliczne pierścienie trójczłonowe, ze względu na napięty układ pierścienia i zdolność do poddawania się wysoce regio- i stereospecyficznym reakcjom otwarcia pierścienia, stanowi atrakcyjny cel i jako taka jest nierzadko stosowana w przemianach związków organicznych [3]. Ponadto obecność grupy fosfonianowej przyłączonej do pierścienia azyrydynowego stanowi obiecującą drogę otrzymywania kwasów aminofosfonowych i ich pochodnych [4] często stosowanych jako funkcjonalne analogi aminokwasów [5].

W naszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące syntezy nowych stabilnych azyrydyn podstawionych resztą fosfonianową (Schemat 1), w tym zawierających także atom fluoru przy tym samym atomie węgla [6].



Schemat. 1. Synteza azyrydino-2-fosfonianów.

Wydajna procedura gem-halofluorowania/halogenowania mieszaniny tautomerycznej β -enaminofosfonianu/ β -iminofosfonianu, pozwala na otrzymanie α,α -halogenowanych β -iminofosfonianów. Późniejsza redukcja imin, w zależności od zastosowanej grupy ochronnej oraz czynników sterycznych, prowadzi do odpowiednich β -aminofosfonianów w postaci mieszanin racemicznych lub z wysoką diastereoselektywnością. Na podstawie badań spektroskopowych i teoretycznych wyznaczono geometrię *cis/trans* otrzymanych poprzez zamknięcie pierścienia fluorowanych azyrydino-2-fosfonianów lub ich niefluorowanych analogów. Co więcej, nasza metoda polegająca na redukcji fluorowanej mieszaniny *cis/trans*-azyrydyny pozwoliła wyizolować chiralne *trans*-azyrydyny, a także niezawierające atomu fluoru *cis* azyrydyny. Porównano także wpływ atomu fluoru na reaktywność azyrydyn poprzez katalizowane kwasem regioselektywne reakcje otwarcia pierścienia. Ponad to wykonano obliczenia DFT (poziom teorii PCM/ ω B97x-D/def2-TZVPD), a otrzymane wyniki są zgodne z eksperymentem.

Podziękowanie: Badania finansowane przez projekt HighChem (nr POWR.03.02.00-00-I020/17) współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój oraz Program Inicjatywa Doskonałości-Uczelnia Badawcza ID-UB 017/02/SNS/0015.

1. B.S. Iyengar, R.T. Dorr, W.A. Remers, J. Med. Chem. 2004, 47(1), 218.
2. S. Ishizeki, M. Ohtsuka, K. Irinoda, K.I. Kukita, K. Nagaoka, T. Nakashima, J. Antibiot. 1987, 40(1), 60.
3. G.S. Singh, M. D'hooghe, N. De Kimpe, Chem. Rev. 2007, 107(5), 2080.
4. F. Palacios, A.M. Ochoa de Retana, J.M. Alonso, J. Org. Chem. 2006, 71(16), 6141.
5. V.P. Kukhar, H.R. Hudson, Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids: chemistry and biological activity, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd. 2000.
6. M. Klarek, T. Siodła, T. Ayad, D. Virieux, M. Rapp, Molecules 2023, 28, 5579.



Synteza TS-1 z dodatkiem liści anginki (*Pelargonium graveolens*) do żelu krystalizacyjnego i badania aktywności katalitycznej otrzymanego zeolitu

Sylwia Gajewska, Agnieszka Wróblewska

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych
ul. Pułaskiego 10/141, 70-322 Szczecin
e-mail: gs54727@zut.edu.pl, agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

Katalizatory pochodzenia naturalnego (minerały, w tym zeolity) są obecnie coraz częściej stosowane w syntezach organicznych. Charakteryzują się one stosunkowo łatwą dostępnością i niską ceną.¹ Przeprowadza się również modyfikacje tych naturalnych materiałów porowatych poprzez przemywanie roztworami kwasów lub wykonuje się syntezę ich syntetycznych odpowiedników, charakteryzujących się większą aktywnością katalityczną. Do grupy syntetycznych materiałów zeolitowych i zeolitopodobnych należą katalizatory tytanowo-silikatowe (TS-1, TS-1, Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 i Ti-SBA-16). Katalizatory te cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem ze strony zespołów badawczych realizujących badania na skalę laboratoryjną, jak również ze strony przemysłu organicznego. Duże zainteresowanie tymi materiałami jest związane z ich szczególnymi właściwościami fizykochemicznymi, które pozwalają na prowadzenie procesów katalitycznych z wysoką selektywnością. Zaletą tych katalizatorów jest duża powierzchnia wewnętrzna oraz równomierne rozłożenie centrów aktywnych w strukturze. Katalizatory tytanowo-silikatowe otrzymuje się głównie metodą hydrotermalną. Najczęściej stosowanym katalizatorem tytanowo-silikatowym, który znajduje również zastosowania w przemyśle organicznym, jest katalizator TS-1. Został on po raz pierwszy zsyntezowany w 1983 roku przez Taramasso i współpracowników w zakładach firmy EniChem we Włoszech. Obecnie, w przemyśle chemicznym katalizator TS-1 stosuje się w takich procesach jak: epoksydowanie związków olefinowych, czy hydroksylacja związków aromatycznych.² Natomiast w skali laboratoryjnej prowadzi się z jego udziałem procesy utleniania i izomeryzacji związków terpenowych, np. limonenu czy alfa-pinenu. Ciągłe jednak poszukuje się nowych metod syntezy tego katalizatora, pozwalających zwiększyć jego aktywność. Jednym z nowoczesnych kierunków jest synteza tego zeolitu z udziałem materiałów pochodzenia roślinnego (z udziałem biomasy).

W celu otrzymania zmodyfikowanego katalizatora TS-1 przeprowadzono jego syntezę z dodatkiem do żelu krystalizacyjnego liści anginki (*Pelargonium graveolens*). Główne etapy tej metody syntezy to: hydroliza o-krzemianu tetraetylu, hydroliza o-tytanianu tetrabutylu, wprowadzenie do żelu krystalizacyjnego materiału roślinnego (liście *Pelargonium graveolens*), krystalizacja w autoklawie oraz kalcynacja. Otrzymany katalizator zastosowano w roli katalizatora do utleniania geraniolu tlenem. Badania wykonane metodą chromatografii gazowej potwierdziły dużą aktywność katalityczną otrzymanego materiału, gdyż uzyskano wysoką konwersję geraniolu oraz wysokie wartości selektywności przemiany do głównych produktów utleniania geraniolu, takich jak: 2,3-epoksygeraniol, 2,3-epoksytyral i cytral. Testy aktywności katalitycznej prowadzono w następujących warunkach: temperatura 90°C i 100°C, ilość katalizatora 1% wag. oraz czas reakcji 1-5h.

1. S. Książek, M. Kida, P. Koszelnik, Możliwości katalitycznego zastosowania materiałów odpadowych. Czasopismo inżynierii lądowej, środowiska i architektury. 2017, 34, 55-62.
2. A. Wróblewska, E. Milchert, Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikatowych. Przemysł Chemiczny. 2005, 84, 723-728.



Technologia metatezy olefin w zastosowaniach przemysłowych

Nils Drabik

Apeiron Synthesis S.A., e-mail: nils.drabik@apeiron-synthesis.com

Ogromny potencjał nagrodzonej Nagrodą Nobla metatezy olefin zaowocował rozwojem metodologii pozwalających na wdrożenie tej technologii w przemyśle chemicznym. Działania wdrożeniowe skupiają się na odpowiednim wyborze elementów strukturalnych substratów, ich oczyszczaniu, dostosowaniu warunków reakcji, ale przede wszystkim na modyfikacjach (pre) katalizatorów. Pomimo dynamicznego rozwoju w ostatnich dziesięcioleciach, efektywność katalizatorów metatezy wciąż nie jest wystarczająca dla wielu istotnych zastosowań przemysłowych. Dobór odpowiedniego katalizatora jest szczególnie krytyczny w produkcji wielkoskalowej, gdzie oczekuje się efektywności określanej liczbą TON (ang. turnover numer) na poziomie 50000 co zapewnia ekonomiczność procesu.



Apeiron Synthesis S.A.

W odpowiedzi na potrzebę rynku, zespół Apeiron Synthesis skupia się na dedykowanych badaniach optymalizacyjnych zarówno samych katalizatorów metatezy, jak również procesów, gdzie stosuje się katalizatory metatezy. W ostatnich latach Apeiron opracował i wdrożył do produkcji ponad 30 dedykowanych katalizatorów, które docierają do grup badawczych na całym świecie. Jednym z przełomowych odkryć jest nowa klasa rutenowych katalizatorów metatezy, która okazała się szczególnie efektywna w reakcji etenolizy stosowanej do pozyskiwania wartościowych związków chemicznych z olei roślinnych. Tak otrzymane związki znajdują zastosowania w różnych gałęziach przemysłu chemicznego. Apeiron Synthesis specjalizuje się również w dostarczaniu rozwiązań z zakresu tworzenia materiałów polimerowych do zastosowań wysokospecjalistycznych.

1. R. Gawin, A. Kozakiewicz, P.A. Guńka, P. Dąbrowski, K. Skowerski, *Angew Chem Int Ed Engl.* 2017, 56, 981.



Wpływ podstawienia grupą donorową pozycji *bay* perylenodiimidów na fotoaktywność

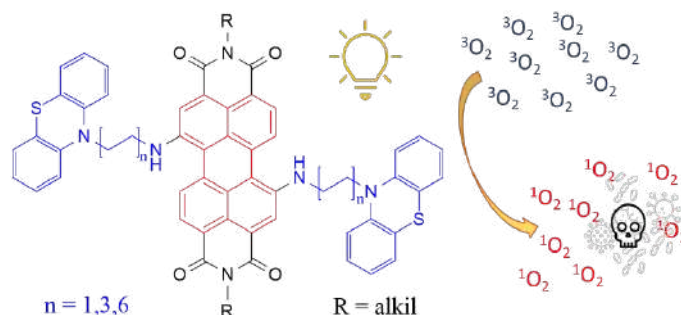
Karolina Socha,¹ Patryk Mroczko,¹ Dawid Nastula,¹ Radosław Motyka,²
Agata Blacha-Grzechnik^{1,3}

¹Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,
ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Polska;

²Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, PAN, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze;

³Politechnika Śląska, Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej,
ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice
e-mail: karolina.socha@polsl.pl

Fotouczulacze trypletowe cieszą się obecnie coraz większym zainteresowaniem badaczy. Związki te mają zdolność do generacji *Reaktywnych Form Tlenu* (z ang. *ROS*).¹ Podczas projektowania nowych cząsteczek, szczególną uwagę poświęca się wydajności generacji tlenu singletowego oraz zakresowi absorpcji promieniowania. Odznacza się on bowiem znacznymi właściwościami antynowotworowymi, antybakteryjnymi, antygrzybicznymi i antywirusowymi.²



Rys. 1. Pochodne perylenu wykazujące generację tlenu singletowego.

W niniejszej pracy otrzymano nowe fotouczulacze trypletowe oparte o pochodne perylenowe podstawione w pozycji *bay* grupą donorową – fenotiazyną (*Rys. 1.*). Zbadano ich właściwości optyczne i fotosensybilizujące. Otrzymane wyniki wskazują, że badane fotosensybilizatory cechują się dobrymi wydajnościami produkcji tlenu singletowego oraz fotostabilnością.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA Bis 2021/42/E/ST5/00110.

1. J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, Chem. Soc. Rev. 2013, 20, 5323-5351.
2. M.R. Hamblin, Photobiol. Sci. 2004, 3,436-450.



Optymalizacja warunków reakcji utleniania z wykorzystaniem fotokatalizatora heterogenicznego na bazie ZnO

Agata Masarczyk¹, Karolina Socha¹, Dawid Nastula¹, Radosław Motyka²,
Yogendra Kumar Mishra³, Agata Blacha-Grzechnik^{1,4}

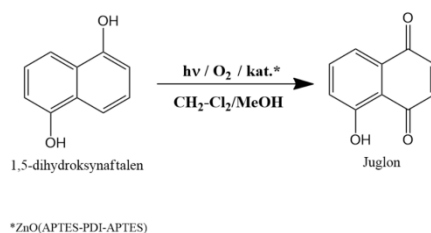
¹Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,
ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Polska;

²Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, PAN, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 34,
41-819 Zabrze, Polska;

³Mads Clausen Institute, University of Southern Denmark, Sønderborg, Dania,

⁴Politechnika Śląska, Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej,
ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska
agatmas669@student.polsl.pl

Tlen cząsteczkowy występuje w dwóch stanach energetycznych - singletowym oraz trypletowym. W stanie singletowym tlen wykazuje większą reaktywność niż w stanie trypletowym¹, przez co jest często wykorzystywany jako czynnik utleniający w syntezie organicznej, co pozwala na zwiększenie wydajności czy selektywności reakcji. Ze względu na krótki czas życia tlen singletowy musi być generowany *in situ*, np. z wykorzystaniem odpowiedniego fotouczulacza. Celem pracy była optymalizacja warunków reakcji utleniania 1,5-dihydroksynaftalenu (DHN) przy wykorzystaniu fotokatalizatora heterogenicznego, tj. ZnO o powierzchni modyfikowanej warstwą organiczną. Otrzymane wyniki potwierdzają, że wykorzystywany organiczno-nieorganiczny układ katalityczny jest bardzo wydajny, a jego główną zaletą jest ułatwienie procedury oczyszczania mieszaniny reakcyjnej.



Rys. 1. Schemat reakcji utleniania DHN z wykorzystaniem tlenu singletowego

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA Bis 2021/42/E/ST5/00110. ABG&YKM acknowledge project Partnerships (BPI/PST/2021/1/00039) funded by Polish National Agency for Academic Exchange.

1. H. Puzanowska-Tarasiewicz, B. Starczewska, L. Kuźmicka, *Bromat. Chem. Toksykol.* 2008, 41(4), 1007-1015.



Nowe fotouczulacze organiczne o strukturze donorowo-akceptorowej

Patryk Mroczo¹, Karolina Socha¹, Radosław Motyka²,
Agata Blacha-Grzechnik^{1,3}

¹ Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów,
ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Polska;

² Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, PAN, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 34,
41-819 Zabrze, Polska;

³ Politechnika Śląska, Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, ul. Konarskiego 22B,
44-100 Gliwice, Polska;
e-mail: patrmro237@student.polsl.pl

Fotouczulacze organiczne to związki chemiczne zdolne do generacji *tlenu singletowego*. Znajdują swoje zastosowanie jako środki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym oraz przeciwnowotworowym. Fotouczulacze o budowie donorowo-akceptorowej mogą pochłaniać promieniowanie w szerszym zakresie długości fali światła, dzięki takim efektom jak: wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie energii,¹ FRET (*ang. Förster/ Fluorescence Resonance Energy Transfer*),² emisja i reabsorpcja,³ oddziaływania wymienne.³ Liczba związków organicznych, które można zaklasyfikować do tej grupy, nieustannie rośnie.

Przedmiotem tej pracy jest synteza i charakterystyka właściwości nowych fotouczulaczy organicznych w oparciu o modyfikację struktury diimidu perylenu, łańcuchami alifatycznymi połączonymi z fenotiazyną. Rolę donora w otrzymanej cząsteczce pełni fenotiazyna, która dzięki przyłączeniu w pozycjach grup imidowych grupy perylenowej tworzy układ donor-akceptor-donor. Ponadto obecność łańcuchów alifatycznych poprawia rozpuszczalność otrzymanych modeli w rozpuszczalnikach organicznych w porównaniu do materiału początkowego. Przyłączony donor poszerza zakres absorpcji światła, co skutkuje lepszą wydajnością procesu fotogeneracji tlenu singletowego w świetle białym.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA Bis 2021/42/E/ST5/00110

1. S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G. Konishi, J. Mater. Chem. C 2016, 4 [14], 2731–2743. Recent Advances in Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) Fluorescence and Related Phenomena in Materials Chemistry.
2. V. Helms, 2008, Principles of Computational Cell Biology: From Protein Complexes to Cellular Networks.
3. S. Paszyc, Wydaw. Naukowe PWN, 1992 Podstawy fotochemii, Biblioteka Chemii tom 6.



Nowe luminescencyjne pochodne fluorenu z łącznikiem fluorofenyłowym - synteza oraz właściwości fotofizyczne

Marek Matussek^a, Kornelia Kurtok^a, Stanisław Krompiec^a

^aInstytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
e-mail: marek.matussek@us.edu.pl

Postęp technologiczny jako integralna składowa rozwijającego się społeczeństwa odgrywa kluczową rolę w nieustannym poszukiwaniu nowych, innowacyjnych materiałów mogących z powodzeniem sprostać rosnącym wymaganiom kreowanym w świecie współczesnej elektroniki. Możliwość dokonywania szeregu modyfikacji strukturalnych w obrębie licznej grupy znanych motywów organicznych o wysoce zróżnicowanej strukturze elektronowej, sprawia że technologia bazująca na organicznych związkach elektroaktywnych, określana mianem organicznej elektroniki, jest bezkonkurencyjna gdy mowa o tworzeniu funkcjonalnych materiałów o ściśle zdefiniowanych właściwościach fizyko-chemicznych (optycznych, elektrycznych, magnetycznych, innych).

Funkcjonalizowane pochodne fluorenu, cieszą się dużym zainteresowaniem w kontekście elektroaktywnych materiałów na potrzeby szeroko rozumianej organicznej elektroniki. Struktury oparte na podjednostce fluorenu charakteryzują się szeregiem interesujących właściwości fizykochemicznych, spośród których na szczególną uwagę zasługują: wysoka stabilność termiczna, oksydacyjna oraz fotochemiczna, właściwości fotofizyczne oraz elektroluminescencyjne, a także zdolność do tzw. samoorganizacji molekularnej [1-3].

W ramach zrealizowanych badań otrzymano trzy nowe, luminescencyjne materiały molekularne oparte na podjednostce fluorenu, zawierające w strukturze *łącznik* fluorofenyłowy (stanowiący kluczowy element wywierający decydujący wpływ na właściwości fotofizyczne omawianej klasy związków). Jako etap kluczowy w syntezie omawianych pochodnych wykorzystano reakcję krzyżowego sprzężenia Sonogashiry. Budowę chemiczną zarówno półproduktów jak i związków docelowych potwierdzono w oparciu o wykonane widma ¹H i ¹³C NMR. Dla nowo otrzymanych materiałów molekularnych określono *właściwości termiczne*, w tym ich stabilność za pomocą analizy termogravimetrycznej oraz temperatury przejść fazowych z wykorzystaniem techniki skaningowej kalorymetrii różnicowej. Ponadto, określono właściwości optyczne rejestrując widma absorpcyjne w zakresie światła widzialnego i bliskiego nadfioletu (UV-Vis) oraz widma emisyjne (PL) w roztworze chlorku metylenu.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantów nr 2019/35/B/ST4/00115 (OPUS 18) oraz 2019/33/B/ST4/00962 (OPUS 17).

1. H. Wang, P.-Y. Gu, H. Li, et al., *Dyes and Pigments*, 2018, 151, 28-34.
2. H. Zhao, J. Liao, M. Peng, et al., *Tetrahedron Lett.*, 2015, 56, 7145-7149.
3. Q. Fang, B. Xu, B. Jiang, et al., *Synth. Met.*, 2005, 155, 206-210.

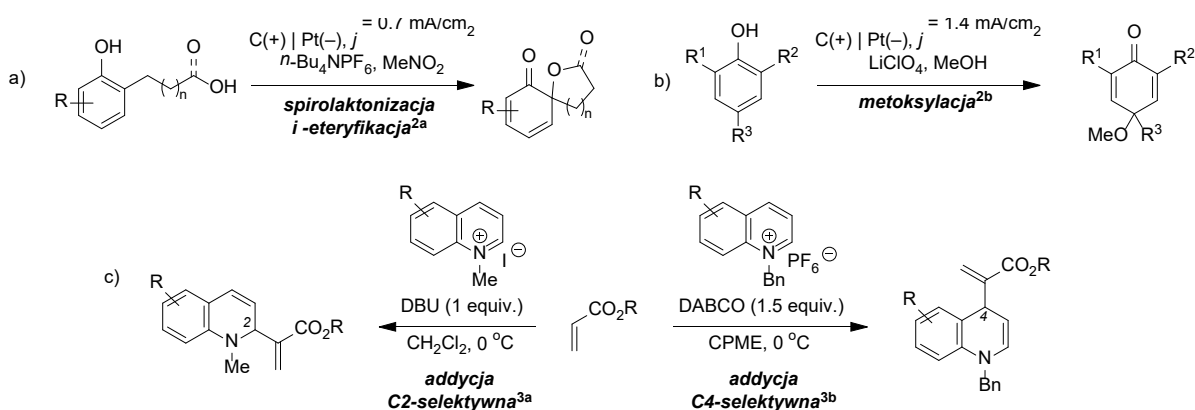


Reakcje dearomatyzacji w warunkach elektrochemicznych i organokatalitycznych, jako narzędzia do budowy złożoności molekularnej

Marcin Kałek, Ronit S. Bernard, Ajit K. Jha, Abhishek Pareek, Somayyeh Sarvi-Beigbaghlou, Robert S. Yafele, Ireneusz Tomczyk

Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, Banacha 2C, 02-097 Warszawa
e-mail: m.kalek@cent.uw.edu.pl

Dearomatyzacja pierścieni aromatycznych stanowi dogodną metodę syntezy różnorodnych związków cyklicznych, w tym pochodnych heterocyklicznych.¹ W ostatnich latach nasz zespół opracował szereg reakcji dearomatyzacji promowanych elektrochemicznie lub za pomocą organokatalizy, prowadzących do motywów strukturalnych szeroko występujących w związkach naturalnych i farmaceutycznych (Rys. 1).^{2,3}



Rys. 1. (A) Elektrochemiczna dearomatyzująca spiro-laktonizacja i -eteryfikacja fenoli, (b) elektrochemiczna dearomatyzująca metoksylacja fenoli, (c) regioselektywna dearomatyzacja pochodnych chinoliniowych w warunkach reakcji Mority-Baylisa-Hillmana.

W szczególności zaprezentowane zostaną reakcje elektrochemicznej utleniającej dearomatyzacji fenoli i naftoli przebiegającej z addycją nukleofila w wariantach wewnątrz- (Rys. 1a)^{2a} i międzycząsteczkowym (Rys. 1b).^{2b} Zastosowanie stymulacji elektrochemicznej eliminuje potrzebę stosowania stechiometrycznych utleniaczy i towarzyszącego tworzenia produktów ubocznych, w zgodzie z zasadami Zielonej Chemii. Zostanie również przedstawiony pierwszy znany przypadek dearomatyzacji pochodnych chinoliniowych, użytych w charakterze elektrofili w organokatalitycznej reakcji Mority-Baylisa-Hillmana. Poprzez precyzyjny dobór warunków prowadzenia reakcji udało nam się uzyskać pełną kontrolę nad selektywnością przebiegu addycji, która może zachodzić w pozycjach C2^{3a} lub C4^{3b} pierścienia pirydyniowego. W końcu omówione będą wyniki badań obliczeniowych nad mechanizmami opracowanych reakcji.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantów 2016/22/E/ST5/00566 oraz 2020/37/B/ST4/01162.

1. (a) S. P. Roche, J. A. Porco, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 4068; (b) W.-T. Wu, L. Zhang, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* 2016, 45, 1570.
2. (a) S. Sarvi Beigbaghlou, R.S. Yafele, M. Kalek, *Synthesis* 2023, 55, 4173; (b) I. Tomczyk, M. Kalek, *Chem. Eur. J.* 2024, 30, e202303916.
3. (a) A. Pareek, M. Kalek, *Adv. Synth. Catal.* 2022, 364, 2846; (b) R. S. Yafele, R. S. Bernard, M. Kalek, w przygotowaniu.



Enantioselective synthesis of fluorinated dihydropyrans

Klára Stankovianska, Mária Mečiarová, Radovan Šebesta

*Comenius University Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Organic Chemistry,
Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: klara.stankovianska@gmail.com*

Heterocycles based on fluorinated dihydropyrans occur in various biologically active compounds [1]. [4+2] Cycloadditions represent a good approach to these heterocyclic structures [2-3]. In our work, we focused on the study of the asymmetric oxa-Diels-Alder reaction of fluorinated β,γ -unsaturated ketones, and α -ketoesters through the dienolate activation. By [4+2] cycloaddition reaction, under the conditions of mechanical activation in a ball mill, we prepared various derivatives of fluorinated dihydropyrans with three new stereogenic centers and with potential biological activity. Liquid-assisted grinding in combination with a suitable organocatalyst represents an efficient method of obtaining dihydropyrans in a short time, in high yields (up to 99 %), with high diastereo- (>3:1) and enantiomeric purity up to 98 % *ee*. The biological activity of the prepared products will be tested in the near future.

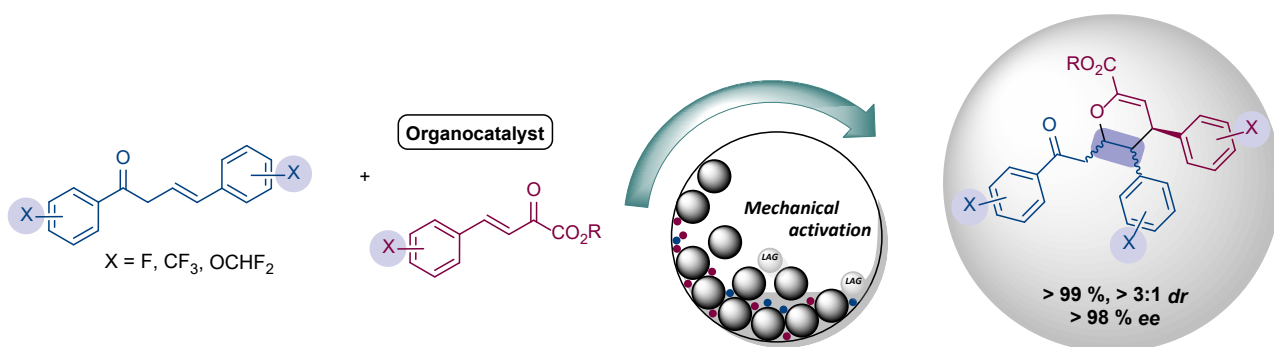


Fig. 1. Formal Diels-Alder reaction of β,γ -unsaturated ketones with α -ketoesters under mechanical activation

Acknowledgements: Supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education (VEGA), project no. 1/0332/19 and grant UK/147/2022.

1. N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* 2018, 61, 5822.
2. M. Xie, L. Lin, X. Feng, *Chem. Rec.* 2017, 17, 2.
3. T. Peňaška, V. Modrocká, K. Stankovianska, M. Mečiarová, E. Rakovský, R. Šebesta, *ChemSusChem* 2022, 15.



Novel polycyclic glycomimetics as potential therapeutic agents

Karol Postrożny, Mykhaylo A. Potopnyk

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

e-mail: karol.postrozny@icho.edu.pl

Carbohydrates are widespread in living organisms where they are involved in vital processes such as cellular communication [1a], cancer growth [1b], infection and inflammation [1c]. These essential functions of sugars are mediated by carbohydrate-binding proteins (CBP), targeting of which could be a strategy for the development of new therapeutic agents for numerous diseases [2]. Glycomimetics – structural and functional mimics of carbohydrates – are designed to exhibit improved stability, enhanced bioavailability and same or better binding affinity and selectivity to specific protein targets. Common modifications include: endocyclic oxygen replacement; modifying *O*-glycosidic bond; addition of lipophilic fragments or substitution of remaining hydroxyl groups (Fig. 1.) [3].

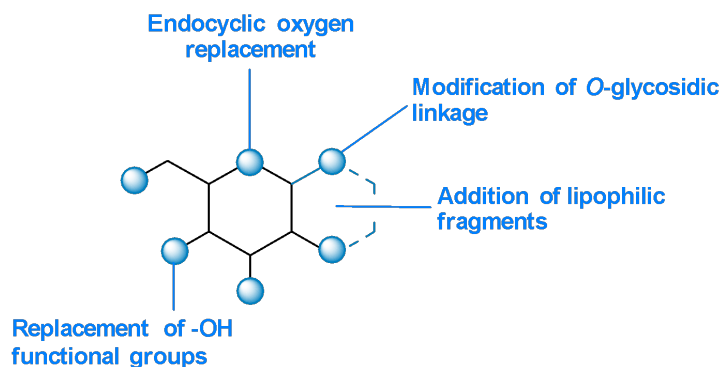


Fig. 1. Common modifications of carbohydrates.

Herein, we present a synthetic pathway for novel polycyclic glycomimetics. Our approach involves the utilization of natural monosaccharides as a cheap and readily available starting materials and intramolecular hetero-Diels-Alder reaction (hDA) as a key step. This hDA transformation allowed us for efficient synthesis of complex sugar mimics as a potential biologically active compounds.

1. a) B. K. Brandley, R. L. Schnaar, *J. Leuk. Biol.* 1986, 40(1), 97–111. b) R. J. Bernacki, M. J. Niedbala, W. Korytnyk, *Cancer and Metastasis Rev.* 1985 4(1), 81–101. c) J. K. Sprokholt, R. J. Overmars, T. B. H. Geijtenbeek, *C-Type Lectin Receptors in Immunity. Chapter 9: DC-SIGN in Infection and Immunity.* 2016, Springer, Tokyo.
2. a) B. Ernst, J. Magnani, *Nat Rev Drug Discov* 2009, 8, 661–677. b) S. Leusmann, P. Menova, E. Shanin, A. Titz, C. Rademacher, *Chem. Soc. Rev.* 2023, 52, 3663–3740.
3. R. Hevey, *Pharmaceuticals* 2019, 12(2), 55.



Axially chiral stable radicals: A promising class of functional materials

Abhishek Sahoo^{a*,b}, Hemant Kumar Singh^a, Piotr Kaszyński^{a,c}

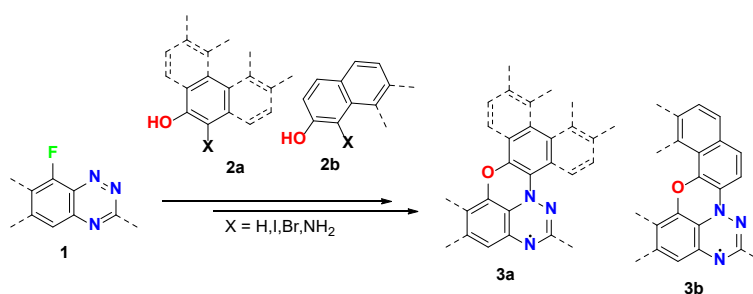
a) Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, 90-363 Łódź, Poland

b) Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland

c) Faculty of Chemistry, University of Łódź, 91-403 Łódź, Poland

e-mail: *abhishek.sahoo@cbmm.lodz.pl

Benzo[e] [1,2,4] triazinyls, or Blatter radicals, are stable free radicals, first reported by Blatter in 1968 [1]. Blatter-type radicals have many interesting physical properties, such as antiferromagnetic or ferromagnetic interactions, spin π -delocalization, narrow electrochemical windows, and low excitation energy, which attract attention from scientists. More importantly, Blatter radicals have excellent stability to air and water, and are stable for up to 30 years [2]. In contrast to their nitroxide counterparts, their properties can be modified more easily through simple variation of substituents [3]. Recently three procedures, Pschorr-type cyclization, photocyclization (halogen lamp irradiation) and Bu_3SnH - and TMS_3SiH -assisted cyclization were reported to synthesize the planar Blatter radicals [4-6]. The goal of this project is to use planar Blatter radical as the central paramagnetic structural element of axially chiral paramagnetic derivatives and investigate their chiro-optical and chiro-magnetic properties in solutions, organized media and on metal surfaces as monolayers.



Scheme 1. Preparation of π -extended benzo[e] [1,2,4] triazin-4-yls.

Acknowledgement: This work is supported by the National Science Centre (2020/38/A/ST4/00597).

1. H. M. Blatter, H. Lukaszewski, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 2701–2705.
2. F. J. M. Rogers, P. L. Norcott, M. L. Coote, *Org. Biomol. Chem.*, 2020, 18, 8255.
3. Y. Ji, L. Long, Y. Zheng, *Mater. Chem. Front.*, 2020, 4, 3433.
4. P. Bartos, V.G. Young, P. Kaszyński, *Org. Lett.* 2020, 22 (10), 3835–3840.
5. P. Bartos, M. Celeda, A. Pietrzak, P. Kaszyński, *Org. Chem. Front.*, 2022, 9, 929.
6. P. Bartos, B. Anand, A. Pietrzak, P. Kaszyński, *Org. Lett.* 2020, 22, 180-184.



Modern synthesis and analysis of the properties of coumarin - derived chalcones

Eliza Świątczak^{1,2}, Adam Marek Pieczonka¹, Michał Rachwalski¹

¹Department of Organic and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Lodz, Poland

²University of Lodz, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Matejki 21/23, 90-237 Lodz
eliza.swietczak@edu.uni.lodz.pl

Modern organic synthesis involves replacing classical heating with other methods to produce the expected products. Among these, I have become interested in carrying out the reaction in a ball mill, an ultrasonic bath and a microwave reactor. The use of these methods allows the elimination of the use of toxic catalysts, solvents and gives shorter reaction times, so we can classify them as 'green chemistry'. The compounds I am investigating are coumarin derivatives, which are heterocyclic compounds that are of increasing interest due to their natural occurrence and biological activity [1]. I pay special attention to ensure that the compounds obtained exhibit luminescent properties and the Aggregation-Induced Emission (AIE) phenomenon [2]. This phenomenon consists in the fact that the compounds show emission in the aggregated state, whereas when dissolved in a solvent the emission is negligible [3].

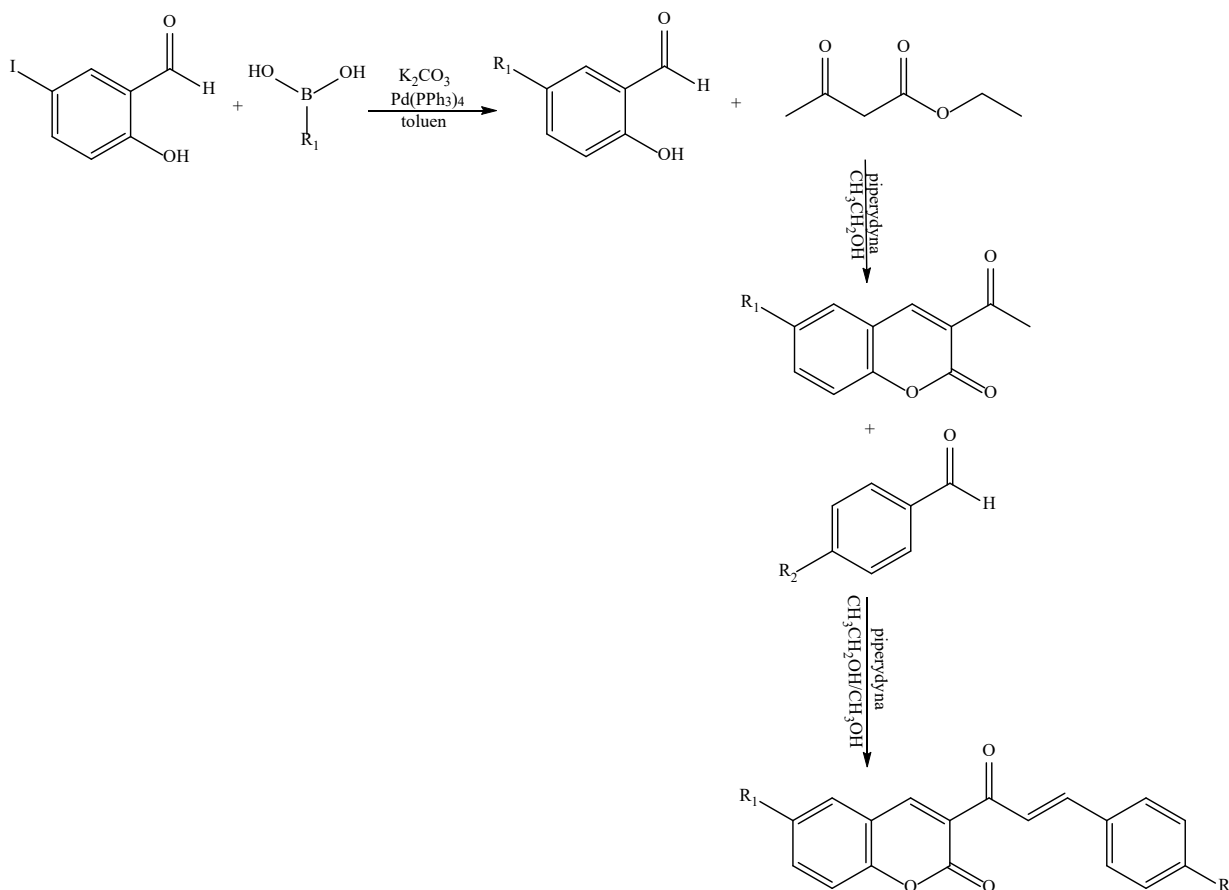


Fig. 1. General scheme of the synthesis.

1. V. C. Basappa, S. Penubolu, D. K. Achutha, A. K. Kariyappa, J. Chem. Sci. 2021, 133, 55.
2. J. A. Adamczyk, L. Marciniak, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, Monografia Kwadrans dla chemii, 2020, 13.
3. J. A. Adamczyk, K. Zielonka, S. Kotarba, J. Saramak, I. Głowacki, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, J. Lumin., 2021, 229, 117668.



Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Benzopyrano[1,2]thiazinone S,S-Dioxides via Oxidative N-Heterocyclic Carbene Catalysis

Monika Radosińska¹, Zbigniew Rafiński¹

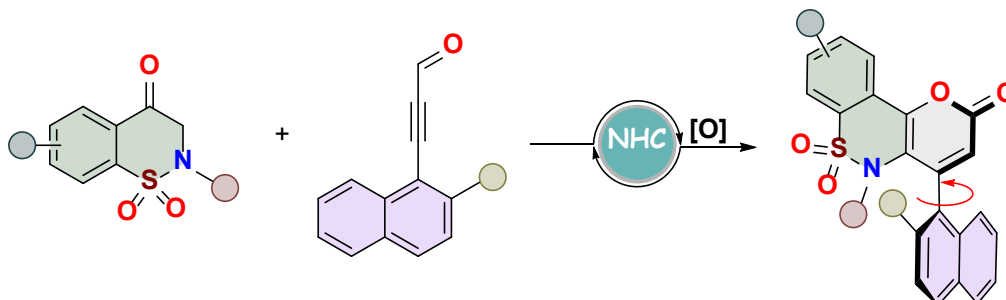
¹Faculty of Chemistry, Chair of Organic Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Gagarina 7, 87-100, Toruń, Poland

m.radosinska@doktorant.umk.pl; payudo@chem.umk.pl

N-Heterocyclic carbenes (NHCs) have emerged as versatile organocatalysts, demonstrating remarkable selectivity, stability, and efficiency in diverse chemical transformations via umpolung and non-umpolung pathways [1]. Notably, NHCs have shown broad utility in organic synthesis, with extensive application in various cycloaddition reactions, cooperative catalysis, and domino processes.

Atropisomerism, a stereochemical phenomenon arising from restricted rotation around σ bonds, has become a significant source of molecular asymmetry. The increasing demand for atroposelective synthesis has spurred the development of innovative synthetic strategies, thereby expanding the structural diversity of atropisomeric compounds. This advancement has opened new avenues for the exploitation of atropisomerism in asymmetric catalysis, natural product synthesis, drug discovery, and materials science [2].

This study presents a novel NHC-catalyzed approach for the asymmetric synthesis of axially chiral tricyclic α -pyranone derivatives, inspired by the benzosultam motif from the 1,2-benzothiazine 1,1-dioxide group. The isolated compounds exhibit significant potential for biological evaluation, achieved through highly stereoselective transformations that provide high levels of optical purity [3,4].



Scheme 1. NHC-catalyzed synthesis of tricyclic α -pyranones with chiral C-C axis.

Notably, the incorporation of an organocatalytic strategy into this synthetic sequence represents a significant advancement toward the development of sustainable and environmentally benign chemical transformations.

Project co-financed by the National Science Center within the framework of the program PRELUDIUM BiS 4 (UMO – 2022/47/O/ST4/02432).

1. R. Ma et al. *Organic Letters*, 2021, 23, 4267.
2. R. Song, Y. Xie, Y.R. Chi, *Angewandte Chemie*, 2021, 60(50), 26026-26037.
3. Z. Rafiński et al. *Adv. Synth. Catal.* 2024, 366, 1285.
4. Z. Rafiński et al. *Chem. Commun.* 2024, doi.org/10.1039/D4CC01754D.



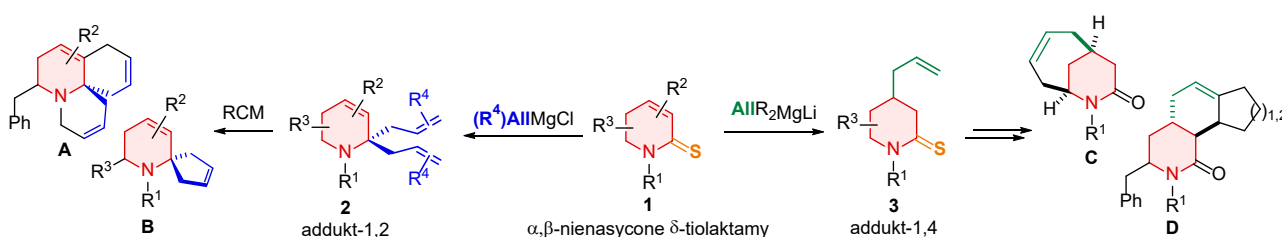
Regio- i stereoselektywne allilowanie α,β -nienasyconych δ -tiolaktamów jako kluczowy etap syntezy policyklicznych pochodnych piperydyny

Tomasz J. Idzik, Jacek G. Sośnicki

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
e-mail: tidzik@zut.edu.pl

Specyficzna reaktywność grupy tiokarbonylowej sprawia, że nasycone δ -tiolaktamy stanowią użyteczne substraty stosowane w syntezie pochodnych piperydyny, co wynika między innymi z łatwego przekształcenia grupy tiokarbonylowej w grupę CH_2 [1] lub CR_2 [2] oraz $\text{C}=\text{O}$ [3]. Ponadto grupa tiokarbonylowa umożliwia syntezę enaminoestrów w reakcji Eschenmosera [4] oraz funkcjonalizację pozycji C3 w wyniku przegrupowania *tio*-Claisena [3b, 5] lub w reakcjach, w których generowane są stabilne aniony [3c]. α,β -Nienasycone δ -tiolaktamy, rzadziej wykorzystywane w syntezie funkcjonalizowanych piperydyn, mogą być ponadto funkcjonalizowane w pozycji C4 w reakcji addycji Michaela z wykorzystaniem nukleofilów azotowych i siarkowych [6] oraz węglowych w postaci deprotonowanych nitrozwiązków [3a,b]. Podkreślić należy, że znany jest tylko jeden przykład reakcji addycji-1,4 związku metaloorganicznego (*n*BuLi) do α,β -nienasyconego δ -tiolaktamu [7].

Kontynuując badania dotyczące zastosowania δ -tiolaktamów w syntezie funkcjonalizowanych pochodnych piperydyny [1], w niniejszym komunikacie przedstawiamy wyniki badań dotyczących addycji nukleofilowej allilowych związków Grignarda oraz kompleksów typu AlR_2MgLi do α,β -nienasyconych δ -tiolaktamów **1**. W efekcie badań stwierdzono, że dystrybucja produktów tych reakcji zależy od użytego rodzaju związku metaloorganicznego. W przypadku zastosowania allilowych związków Grignarda produktami przekształcenia są wyłącznie pochodne 2,2-*gem*-di-*allil*piperydyny **2** (addukty-1,2). Tymczasem wykorzystanie kompleksu litowo-magnezowego typu AlR_2MgLi prowadzi do uzyskania w sposób regioselektywny i stereoselektywny adduktów Michaela **3**. W kolejnym etapie badań otrzymane *allil*podstawione pochodne piperydyny **2** i **3** zostały następnie odpowiednio sfunkcjonalizowane, m.in. na drodze przegrupowania *tio*-Claisena i reakcji metatetycznego zamknięcia pierścienia (RCM), co pozwoliło na uzyskanie szerokiej gamy policyklicznych pochodnych piperydyny **A-D** o ciekawych strukturach, podobnych do naturalnych alkaloidów (Schemat 1).



Schemat 1. Zastosowanie α,β -nienasyconych δ -tiolaktamów w syntezie policyklicznych pochodnych piperydyny *via* allilowanie i cyklizację (RCM)

1. T. J. Idzik, Z. M. Myk, J. G. Sośnicki, *J. Org. Chem.* 2019, 84, 8046.
2. T. Murai, Y. Mutoh, *Chem. Lett.* 2012, 41, 28.
3. a) J. G. Sośnicki, *Tetrahedron* 2009, 65, 1336; b) J. G. Sośnicki, *Synlett* 2003, 11, 1673; c) J. G. Sośnicki, Ł. Struk, *Synlett* 2010, 1209.
4. B.A.D. Neto, A.A.M. Lapis, A.B. Bernd, D. Russowsky, *Tetrahedron* 2009, 65, 2484.
5. R. M. Lemieux, P. N. Devine, M. F. Mechelke, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 3585.
6. J. G. Sośnicki, T. S. Jagodziński, *J. Heterocyclic Chem.* 1997, 34, 643.
7. Y. Tamaru, T. Harada, H. Iwamoto, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5221.



3-cyjano-2-fluoropirydyna jako reagent do syntezy pochodnych amin biogennych oraz aminokwasów o właściwościach fluorescencyjnych

Marek Krzemiński, Aneta Jastrzębska, Aleksandra Cieślińska, Maja Szuwalska,
Anna Kmieciak, Edward Szłyk

*Wydział Chemii, UMK w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: mkrzem@umk.pl*

Jednym ze sposobów określania jakości oraz świeżości spożywanej żywności jest oznaczenie takiego jej parametru jak zawartość amin biogennych. Są to związki, które występują powszechnie w produktach żywnościowych poddawanych fermentacji mlekowej (serach, kiszonkach) czy fermentowanych napojach alkoholowych (winach oraz piwach). Ponadto, jeśli chodzi o mięso oraz ryby ich obecność świadczy o nieswieżości i niezdatności produktów do spożycia. Związkami ściśle powiązanymi z aminami biogennymi, a także wpływającymi na walory smakowe żywności, są wolne aminokwasy. Aminokwasy mają nie tylko wpływ na smak, ale również są prekursorami amin biogennych.

W prezentowanych badaniach opracowano metodologię syntezy pochodnych amin biogennych oraz aminokwasów z 3-cyjano-2-fluoropirydyną. Warunki zostały dobrane tak, aby możliwa była aplikacja prowadzonych syntez do równoczesnego oznaczenia zawartości amin biogennych oraz wybranych aminokwasów w próbkach żywnościowych. Otrzymane pochodne wykazują właściwości fluorescencyjne, co umożliwiło oznaczenie ich za pomocą RP-HPLC z detektorem fluorymetrycznym.

Podziękowanie: Praca była finansowana w całości przez Narodowe Centrum Nauki, grant numer: 2020/39/B/NZ9/01694.



Synteza karbaminianów etylu oraz 2,2,2-trifluoroetylu wybranych amin biogennych

Marek Krzemiński, Kamil Brzuzy, Aneta Jastrzębska, Anna Kmieciak, Edward Szłyk

*Wydział Chemii, UMK w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: mkrzem@umk.pl*

Aminy biogenne występują naturalnie w żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Powstają w wyniku dekarboksylacji odpowiednich aminokwasów pod wpływem mikroorganizmów. Niezwykle istotne jest monitorowanie poziomu tych związków żywności, ponieważ w dużych stężeniach mogą powodować problemy zdrowotne np. migreny, problemy żołądkowe i jelitowe oraz alergię. W żywności świeżej poziom amin zwykle jest niski, a ich wzrost wskazuje na obecność niepożądanych bakterii, co jest związane z psuciem się żywności. W pokarmach fermentowanych obserwuje się wyższe stężenia amin biogennych, co wynika z działania dekarboksylaz obecnych w różnych mikroorganizmach.

Analiza metodą HPLC z wykorzystaniem etapu syntezy pochodnych z dobrymi układami chromoforowymi jest obecnie najczęściej stosowaną metodą do analizy amin biogennych. Oznaczanie amin biogennych w próbkach żywnościowych nie jest łatwe z powodu ich niskiego stężenia, wysokiej polarności, brak chromoforów lub niskiej absorpcji w świetle UV-VIS.

W przedstawionych badaniach omówione zostaną wyniki reakcji wybranych amin biogennych oraz poliamin: putrescyny, kadaweryny, spermidyny i sperminy z chloromrówczanami etylu i 2,2,2-trifluoroetylu do odpowiednich karbaminianów. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą analizy ^1H , ^{13}C i ^{19}F NMR. Opracowane metody derywatywacji zastosowano do analizy amin biogennych za pomocą GC, GC-MS i LC-MS.

Podziękowanie: Praca była finansowana w całości przez Narodowe Centrum Nauki, grant numer: 2020/39/B/NZ9/01694.

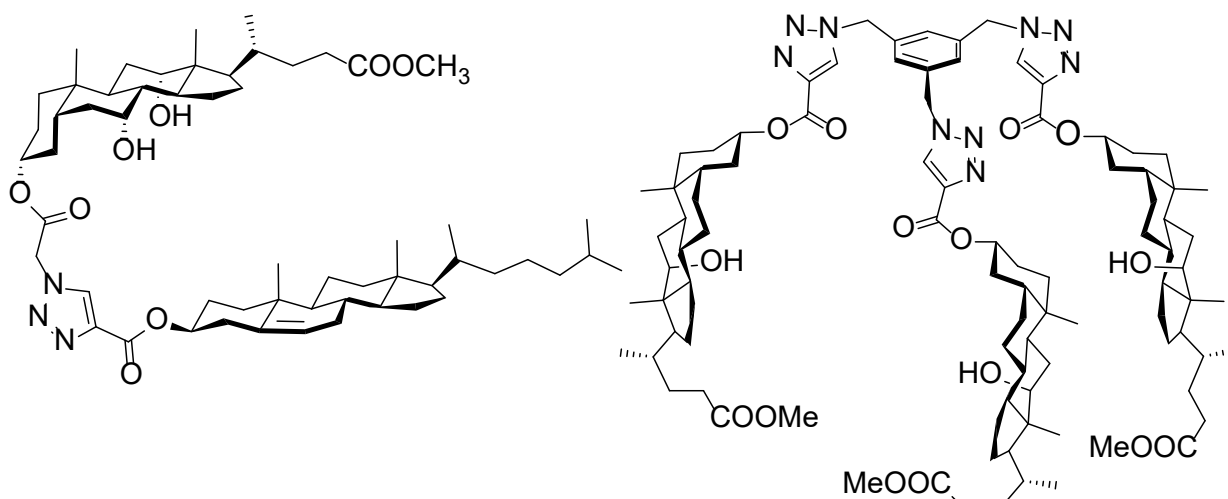


Biokoniugaty steroidowo-triazolowe jako potencjalne środki farmakoterapeutyczne o dużej aktywności biologicznej

Anna Kawka, Grzegorz Hajdaś, Hanna Koenig, Tomasz Pospieszny

Zakład Produktów Bioaktywnych, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Kwas żółciowe i β -sterole biorą udział w kluczowych procesach metabolicznych organizmów żywych.¹ Wyjątkowe cechy strukturalne tych steroidów sprawiły, że mają one fundamentalne znaczenie w projektowaniu nowych związków o potencjalnej aktywności biologicznej. Koniugaty steroidowe stanowią ważną grupę dla badań naukowych ze względu na swoje cenne właściwości fizykochemiczne oraz farmakoterapeutyczne.² Zastosowanie chemii „click” do syntezy nowych związków wielkocząsteczkowych, takich jak dimery steroidowe^{3,4} lub quasi-podandy⁵, połączonych pierścieniami 1,2,3-triazolowymi wpływa na polepszenie ich biodostępności i aktywności biologicznej. Przeprowadzone badania *in silico* i *in vitro* potwierdzają teoretyczny potencjał biologiczny otrzymanych koniugatów kwasów żółciowych i steroli. Co więcej, otrzymane wyniki dokowania molekularnego wskazują na ich aktywność przeciwbakteryjną oraz przeciwgrzybiczą.



Rys. 1. Struktury wybranych koniugatów steroidowych zawierających pierścienie 1,2,3-triazolowe.

1. J.S. Fleisman, S. Kumar, *Signal Transduct. Tar.* 2024, 9, 97.
2. A. Kawka, H. Koenig, T. Pospieszny, *Studies in Natural Products Chemistry*, 2024, chapter 8, in proof.
3. A. Kawka, G. Hajdaś, H. Koenig, D. Kułaga, I. Kowalczyk, T. Pospieszny, *J. Mol. Struct.*, 2023, 1273, 134313.
4. G. Hajdaś, A. Kawka, D. Kułaga, H. Koenig, K. Sosnowska, L. Mrówczyńska, T. Pospieszny, *Steroids*, 2023, 109, 109282.
5. A. Kawka, D. Nowak, H. Koenig, T. Pospieszny, *J. Org. Chem.*, 2024, 89 (11), 7561–7572.

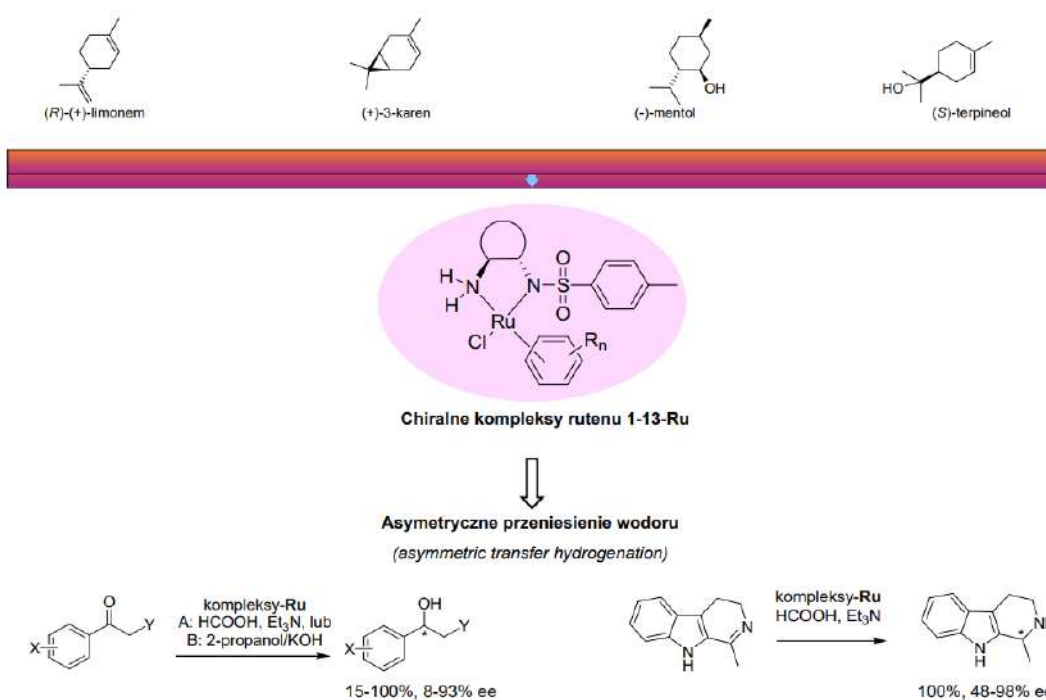


Synteza chiralnych N,N-ligandów do asymetrycznej redukcji wiązań C=O i C=N w oparciu o szkielet monoterpenu

Piotr Roszkowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: roszkowski@chem.uw.edu.pl

Wykorzystując naturalne monoterpenu lub monoterpenuoidy: (*R*)-(+)-limonen, (+)-3-karen, mentol i (*S*)-terpineol przeprowadziłem syntezę chiralnych N,N-ligandów. Szlak syntetyczny obejmujący 3 etapy polegał na funkcjonalizacji wiązania podwójnego do układu N-tosyloazyrydyny, otwarciu pierścienia azyrydynowego za pomocą azydku sodu i finalnej redukcji grupy azydkowej do grupy aminowej. Tak uzyskane monotosylowane trans-1,2-diaminy wykorzystałem do syntezy chiralnych kompleksów rutenu, a następnie sprawdziłem ich aktywność w reakcji asymetrycznego przeniesienia wodoru do wybranych ketonów i imin [1-5]. Najlepszy kompleks wykazywał się wysoką aktywnością i dawał odpowiednie alkohole z wydajnościami powyżej 60% i czystością optyczną sięgającą 93% ee. Natomiast uwodornienie pochodnej 3,4-dihydro- β -karboliny przy użyciu najlepszego kompleksu pozwoliło otrzymać produkt redukcji z ilościową wydajnością i nadmiarem enancjomerycznym 98%.



1. P. Roszkowski, J. K. Maurin, Z. Czarnocki, *Tetrahedron Lett.* 2018, 59, 2184-2188.
2. P. Roszkowski, J. K. Maurin, Z. Czarnocki, *Tetrahedron: Asymmetry* 2017, 28, 532-538.
3. P. Roszkowski, P. Małcki, J. K. Maurin, Z. Czarnocki, *Synthesis* 2015, 47, 569-574.
4. P. Roszkowski, J. K. Maurin, Z. Czarnocki, *Beilstein J. Org. Chem.* 2015, 11, 1509-1513.
5. P. Roszkowski, J. K. Maurin, Z. Czarnocki, *Tetrahedron: Asymmetry* 2013, 24, 643-650.



Nanografeny molekularne na potrzeby nowoczesnych technologii: synteza oraz badanie właściwości

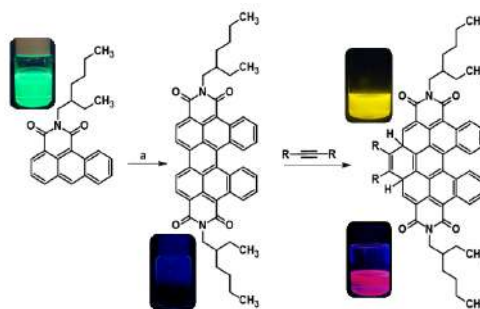
Patrycja Filipek, Michał Filapek, Stanisław Krompiec

*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Szkolna 9,40-006 Katowice, e-mail: patrycja.filipek@us.edu.pl*

Nanografeny odgrywają bardzo ważną rolę we współczesnych urządzeniach elektronicznych co wynika z ich unikalnych właściwości termicznych, emisyjnych oraz elektrochemicznych.[1] Sam grafen jest znany i stosowany od dawna – ze względu na jego wyjątkową zaletę, jaką jest wysokie przewodnictwo w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony ze względu na zerową przerwę energetyczną pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem wzbronionym, uniemożliwia to jego zastosowanie w urządzeniach takich, jak ogniwa słoneczne, OLED-y i inne.[2] Rozwiązaniem mogą być molekularne, funkcjonalizowane nanografeny.

Z punktu widzenia chemii organicznej nanografenem molekularnym może być dowolny wielopierścieniowy węglowodór aromatyczny (WWA) o zdefiniowanej strukturze. Istnieją dwie metody syntezy nanografenów: „z góry” i „oddoła”. Pierwsza polega na wyodrębnieniu mniejszych fragmentów z większych poprzez ich selektywne dzielenie (cięcie molekularne)[3]. Metoda ta ma jednak kilka wad, np. brak możliwości kontrolowania wielkości uzyskanych fragmentów. Metoda oddoła polega na rozszerzaniu mniejszych struktur (w sposób kontrolowany) aż do uzyskania oczekiwanych układów poliaromatycznych.[4] Kluczowym narzędziem syntetycznym, służącym do rozszerzania struktury pi-elektronowej jest cykloaddycja Dielsa-Aldera, zwłaszcza cykloaddycja w obszarze zatoki perylenu i jego pochodnych, w tym bisimidu.[5]

Badania rozpoczęto od syntezy prekursora nanografenu, czyli cis-dibenzoperylenebisimidu (cis-DBPDI), poprzez dimeryzację imidu antracenowego z wykorzystaniem klasycznej syntezy chemicznej i elektrochemii. Następnie cis-DBPDI poddano dalszej funkcjonalizacji, tj. pi-ekspansji przy użyciu strategii APEX, poprzez cykloaddycję i tandemową cykloaddycję-cykloizomeryzację acetylenów i butadiynów do obszaru zatoki. Otrzymano kilka pochodnych o pi-rozszerzonych, dla których wykonano: obliczenia DFT orbitali granicznych, NMR, HRMS oraz pomiary fizykochemiczne: spektroskopia UV-Vis, fotoluminescencja i elektrochemia. Badania strukturalne pozwoliły zaobserwować brak aromatyzacji otrzymanych cykloadduktów - co jest unikatowe i zaskakujące. Z drugiej strony inne badania pozwoliły potwierdzić ekspansję struktury pi-elektronowej i zaobserwować unikalne właściwości reprezentowane przez każdą strukturę.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie ścieżki syntetycznej; a = wersja chemiczna lub elektrochemiczna

Podziękowanie: Badania prowadzone dzięki grantowi OPUS 18 2019/35/B/ST4/00115

1. Y. Gu, J. Am. Chem. Soc., 2022, 26, 11499-11524.
2. A. Narita, Chem. Soc. Rev, 2015, 18, 6616-6643.
3. Z. Liu, Adv. Sci., 2022, 19, 2106055.
4. L. Shi, Matter, 2023, 6, 728-760.
5. A. Kurpanik, et al., Chem. Eur. J., 2020, 53, 12150-12157.



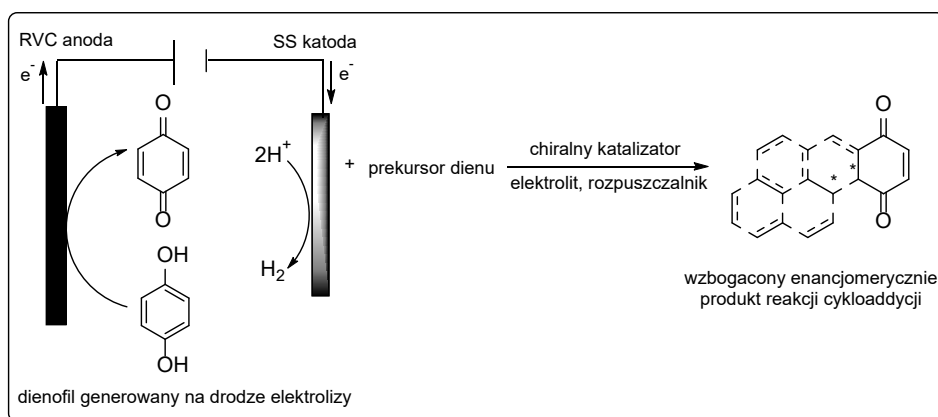
Elektro-organokatalityczne asymetryczne reakcje addycji Dielsa-Aldera

Dominika Pomikło¹, Krzysztof Romaniuk¹, Anna Albrecht¹

¹Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Żeromskiego 114, 90-543 Łódź, Polska
e-mail: dominika.pomiklo@p.lodz.pl

Reakcja Dielsa-Aldera jest szeroko stosowana w chemii organicznej zapewniając dostęp do złożonych strukturalnie molekuł, posiadających aktywność biologiczną.¹ Jej powszechne zastosowanie wywodzi się z dobrej dostępności substratów oraz przewidywalności przebiegu reakcji, która opiera się o teorię orbitali molekularnych, wprowadzoną przez Woodwarda i Hoffmanna w latach 60.²

Współczesne trendy badań skupiają się na poszukiwaniu ekonomicznych rozwiązań zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju i zielonej chemii, a synteza nowych, ważnych z punktu widzenia praktycznych zastosowań związków często wymaga podejścia interdyscyplinarnego. Narzędziem spełniającym te kryteria jest elektrochemia, która została z powodzeniem zastosowana w wielu reakcjach organicznych,³ w tym również reakcjach cykloaddycji Dielsa-Aldera.⁴



Rys. 1. Proponowana metodologia łącząca elektrochemię z asymetryczną organokatalizą.

Celem naszych badań jest wdrożenie elektrolizy w dziedzinę asymetrycznej organokatalizy, dzięki czemu możliwe będzie otrzymanie ważnych chiralnych bloków budulcowych oraz molekuł posiadających potencjalną aktywność biologiczną. Na drodze dwuelektronowego anodowego utleniania generowany jest niezbędny dienofil, który w reakcji cykloaddycji [4+2] z odpowiednim dienem dostarcza wzbogacony enancjomerycznie produkt. Metodologia ta wykorzystuje chiralne katalizatory organiczne o ściśle zdefiniowanej budowie przestrzennej, które pełnią dwojaką funkcję. Z jednej strony aktywują reagujące ze sobą substraty umożliwiając przebieg reakcji w łagodnych warunkach. Z drugiej strony zapewnia chiralne środowisko reakcji umożliwiając jej realizację w sposób stereokontrolowany.

Przedstawione badania są finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu Sonata Bis UMO-2022/46/E/ST4/00338.

1. C. L. Barløse, N. L. Ostergaard, R. S. Bitsch, M. V. Iversen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 18318; K. C. Nicolaou, T. Montagnon, *Molecules that Changed the World*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008; J.-F. Biellmann, *Chem. Rev.* 2003, 103, 2019.
2. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1969, 8, 781; *Angew. Chem.* 1969, 81, 797.
3. M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* 2017, 117, 13230; J. Liu, L. Lu, D. Wood, S. Lin, *ACS Cent. Sci.* 2020, 6, 1317.
4. J. Fahrman, G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 20313.



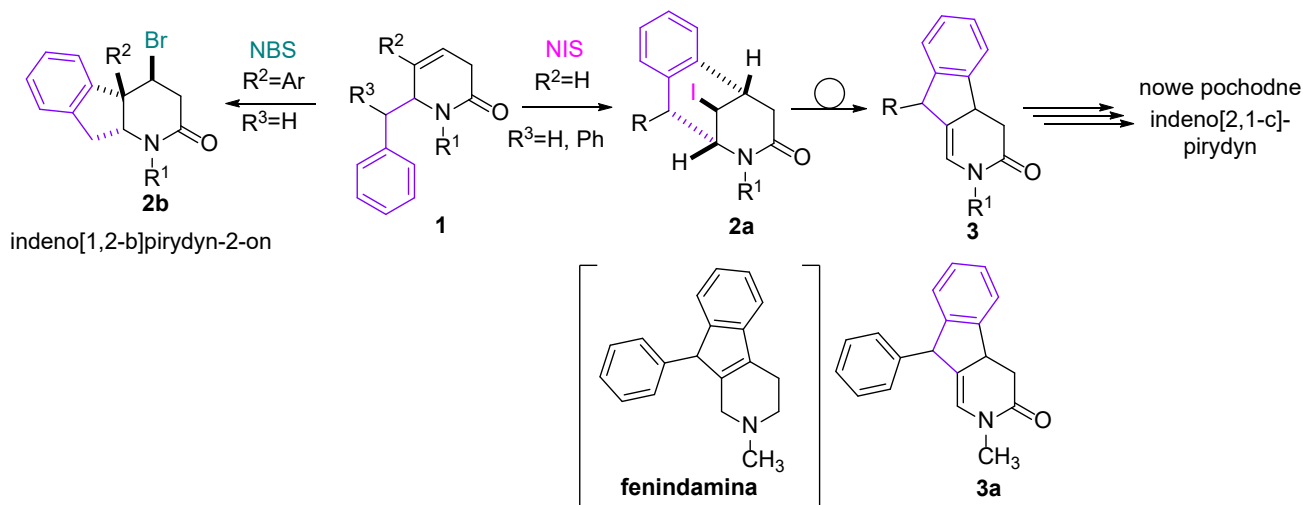
Synteza nowych pochodnych indenopirydyny *via* przegrupowanie aza-semipinakolinowe

Magdalena M. Lubowicz, Tomasz J. Idzik, Jacek G. Sośnicki

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Aleja Piastów 42, 71-065 Szczecin
e-mail: magdalena_lubowicz@zut.edu.pl

Naturalne oraz syntetyczne związki organiczne zawierające w swojej budowie pierścień piperydyny wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej [1]. Z tego względu wciąż prowadzone są badania nad syntezą nowych pochodnych piperydyny, które wykazują potencjalnie silne działanie farmakologiczne. Takimi związkami mogą być policykliczne pochodne piperydyny, a wśród nich związki oparte na szkielecie indenopirydyny, których synteza jest wciąż dużym wyzwaniem. Przykładem może tu być fenindamina – lek przeciwhistaminowy, stosowany w leczeniu objawów przeziębienia i alergii takich jak kichanie, swędzenie i pokrzywka [2] (schemat 1).

Kontynuując poszukiwania nowych, aktywnych pochodnych indenopirydyny w poprzednich badaniach z powodzeniem otrzymaliśmy pochodne z układem indeno[2,1-c]piperydyny [3], a także pochodne indeno[1,2-b]piperydyn-2-onu **2b**, które powstały w wyniku przegrupowania podczas reakcji 6benzylo-3,6-dihydropirydyn-2-onów **1** z N-bromosukcynoimidem (NBS) [4]. W niniejszym komunikacie przedstawiamy wyniki badań nad syntezą oraz dalszą funkcjonalizacją nowych, nieopisanych dotychczas w literaturze związków **3**, opartych na szkielecie indeno[2,1-c]pirydyn-2-onu, wśród których znalazła się pochodna fenindaminy **3a**. Zaproponowana metoda syntezy opiera się na syntezie jodopochodnych **2a**, które następnie poddano przegrupowaniu azasemipinakolinowemu (schemat 1).



Schemat 1. Synteza indenopirydonów **3** z wykorzystaniem przegrupowania aza-semipinakolinowego

1. M.M. Abdelshaheed, I.M. Fawzy, H.I. Ibrahim El Subbagh, K.M. Youssef, *Futur. J. Pharm. Sci.*, 2021, 7:188, 1-11.
2. T.J. Witek, D.A. Canestrari, R.D. Miller, J. Y. Yang, D.K. Riker, *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1992, 90, 6, 1, 953-961.
3. T.J. Idzik, Z.M. Myk, J.G. Sośnicki, *J. Org. Chem.* 2019, 84, 8046–8066.
4. J.G. Sośnicki, A. Borzyszkowska-Ledwig, T.J. Idzik, M.M. Lubowicz, G. Maciejewska, Ł. Struk, *Org. Lett.* 2022, 24, 8498–8502.



Application of "click chemistry" in the synthesis of 1,2,3-triazole derivative atenolol

Julia Szymańska^{1,2}, Adam Pieczonka¹, Michał Rachwalski¹

¹University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Organic and Applied Chemistry,
Tamka 12, 91-403 Lodz

²University of Lodz, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Matejki 21/23, 90-237 Lodz
e-mail: julia.szymanska@edu.uni.lodz.pl

Drug resistance, the need to search for new drugs with the highest possible efficacy and the least possible side effects in the form of adverse reactions are a challenge for the XXI century and are being studied by scientists around the world. Accordingly, research is being conducted to discover new methods for synthesizing molecules with desirable biological properties [1]. Obtaining chiral, optically pure compounds with a specific absolute configuration that will exhibit a variety of biological activities is a challenging and complex process.

Compounds containing the 1,2,3-triazole ring are a group of particular interest due to their biological properties, i.e. antimicrobial, antiviral and anticancer activities [2]. Moreover, the triazole ring plays an important role in medicinal chemistry due to its unique structural properties, synthetic versatility and pharmacological potential [3]. Moreover, aminoalcohols are widely used, including as building blocks for the synthesis of biologically active products [4], and an example is precisely atenolol, a drug of the β -blocker group, used in the treatment of cardiovascular diseases [5].

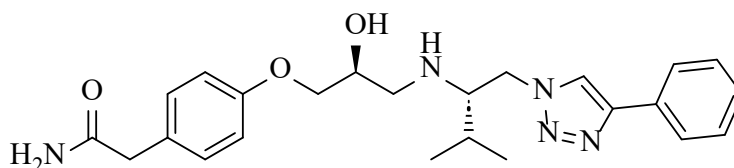


Fig. 1. 1,2,3-triazole derivative

The aim of the research is to synthesize aziridine analogs of atenolol and atenolol derivatives having a 1,2,3-triazole ring. Obtaining analogs of existing drugs in enantiomerically pure form is a huge opportunity for modern pharmacology and the treatment of many diseases affecting society worldwide. With the ability to synthesize chiral compounds in a controlled manner, drugs with higher efficacy and fewer side effects can be obtained.

1. G. Hancu, A. Modroiu, *Pharmaceuticals* 2022, 15, 240.
2. E. Bonadi, M. S. Christodoulou, G. Fumagalli, D. Perdicchia, G. Rastelli, D. Passarella, *Drug Discov. Today* 2017, 22, 1572–1581.
3. D. Lengerli, K. Ibis, Y. Nural, E. Banoglu, *Expert Opin. Drug Discov.* 2022, 17, 1209–1236.
4. M. Thirumalaikumar, *Org. Prep. Proced. Int.* 2022, 54, 1–39.
5. Y. Zhou, et al., *Environ. Int.* 2018, 121, 523–537.

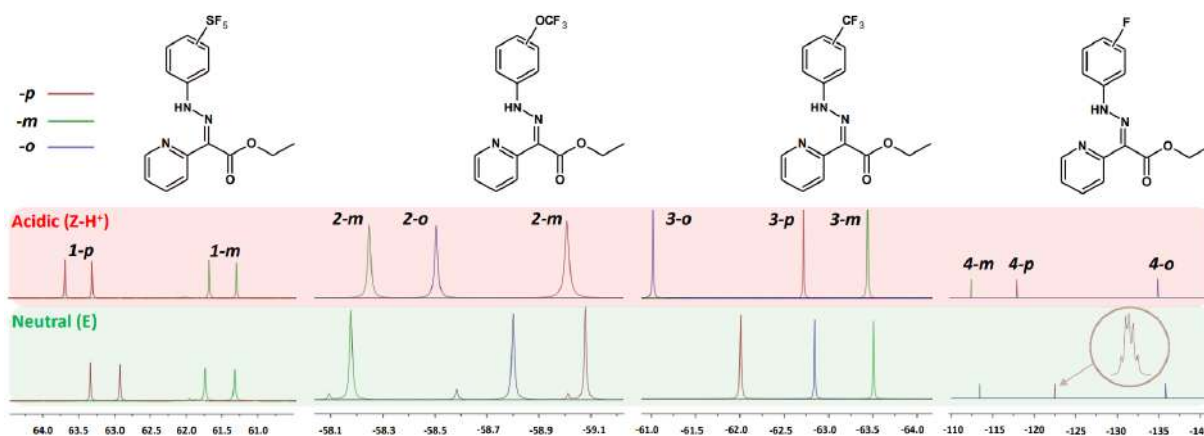


Hydrazonowe przełączniki molekularne do wielokolorowego obrazowania rezonansem magnetycznym

Dawid Janasik, Tomasz Krawczyk

Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny
e-mail: dawid.janasik@polsl.pl

Jednym z najbardziej obiecujących aspektów rezonansu magnetycznego ^{19}F jest jego zdolność do obrazowania multipleksowego, co pozwala na jednoczesną wizualizację wielu związków fluorowanych z różnymi przesunięciami chemicznymi. W niniejszym badaniu eksplorujemy zastosowanie przełączników molekularnych i badamy ich użyteczność do obrazowania multipleksowego ^{19}F MRI, włączając różne grupy funkcyjne $-\text{F}$, $-\text{SF}_5$, $-\text{OCF}_3$ i $-\text{CF}_3$ do struktury hydrazonu. W rezultacie prowadzi to do powstania przełączników o różnych zakresach przełączania pH i unikalnych przesunięciach chemicznych.



Rys. 1. Struktury i widma ^{19}F NMR badanych związków.

Podziękowanie: Dziękujemy Narodowemu Centrum Nauki za finansowanie badań z projektu PRELUDIUM nr 04/050/PBU24/0192.

1. D. Janasik, T. Krawczyk, *Chemistry – A European Journal* 2022, 28.
2. D. Janasik, K. Jasiński, W. P. Węglarz, I. Nemeč, P. Jewuła, T. Krawczyk, *Anal Chem* 2022, 94, 3427.
3. D. Janasik, P. Imielska, T. Krawczyk, *ACS Sens* 2023, 8, 721.
4. D. Janasik, K. Jasiński, J. Szreder, W. P. Węglarz, T. Krawczyk, *ACS Sens* 2023, 8, 1971.



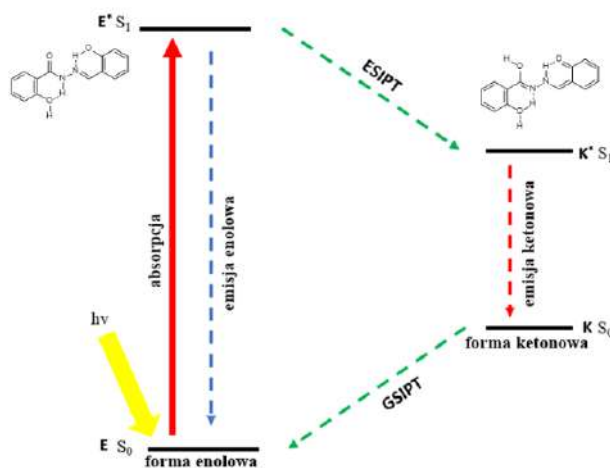
Rola wiązania wodorowego w materiałach dedykowanych elektronice organicznej

Adam Marek Pieczonka, Lena Marciniak, Justyna Adamczyk, Maja Skrobek

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, Tamka 12, 91-403 Łódź

Związki organiczne, które miałyby znaleźć zastosowanie jako materiały w elektronice organicznej muszą spełniać szereg wymogów takich jak rozpuszczalność, właściwości fotofizyczne, filmotwórczość czy odpowiednia energia orbitali HOMO/LUMO. Czasem nawet niewielka zmiana w strukturze cząsteczki powoduje znaczącą zmianę w jej właściwościach. Związki organiczne wykazujące możliwość tworzenia wiązań wodorowych, zarówno wewnątrzcząsteczkowych jak i międzycząsteczkowych, są szczególnie interesujące ze względu na możliwości interakcji ze sobą czy z cząsteczkami rozpuszczalnika co wpływa na ich właściwości. Zmiany te można wykorzystać przy projektowaniu związków z przeznaczeniem do wykorzystania np. jako warstwy emisyjne w organicznych diodach elektroluminescencyjnych OLED.

Pochodne amin oraz aldehydu salicylowego tworzą szczególnie interesujący układ posiadający m. in. wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe mogące łatwo ulegać tautomerii keto-enolowej. Powstający w ten sposób quasi aromatyczny [1], sześcioczłonowy pierścień dodatkowo stabilizujący strukturę odpowiedzialny jest za właściwości luminescencyjne w ciele stałym (emisja indukowana agregacją, AIE), czy procesy przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT). Próba wpłynięcia na wiązania wodorowe w takich układach skutkuje przesunięciem równowagi keto-enolowej, a co za tym idzie zmianą właściwości emisyjnych takich pochodnych. Dodatkowo taka zmiana może wpływać również na strukturę tworzących się krystalitów, a więc wpływać na właściwości filmotwórcze materiałów organicznych.



Rys. 1. Schematycznie przedstawienie procesu ESIPT wpływającego na emisję związku z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi

1. M. Hoelm, J. Adamczyk, K. Wzgarda-Raj, M. Palusiak, J. Org. Chem. 2023, 88, 2132.



Synteza salphenowych kompleksów chromu(III) z funkcjami chlorków pirydyniowych i ich zastosowanie jako jednoskładnikowych katalizatorów cykloaddycji CO₂ do epoksydów

Bester Karol¹, Bukowski Wiktor¹, Kawka Aleksandra², Bukowska Agnieszka¹

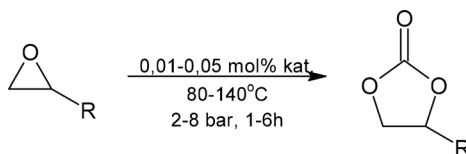
¹Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny.

²Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,

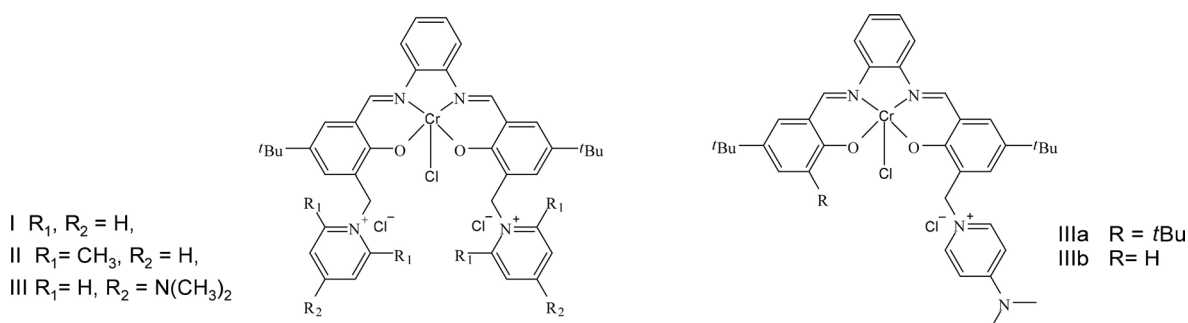
Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej.

e-mail: bester_k@prz.edu.pl

Metody efektywnego zagospodarowania CO₂ od lat stanowią obszar intensywnych badań naukowych. Jedną z najintensywniej badanych metod tego typu jest synteza cyklicznych węglanów w reakcji cykloaddycji CO₂ do związków epoksydowych (Rys 1). Reakcja ta jest procesem katalitycznym i nie zachodzi bez udziału odpowiedniego katalizatora. Efektywną grupę katalizatorów tej reakcji stanowią dwuskładnikowe układy składające się z kompleksów chromu(III) oraz nukleofilowych kokatalizatorów np. czwartorzędowych soli amoniowych. W ramach niniejszej pracy otrzymano i przebadano w roli jednoskładnikowych katalizatorów tej reakcji salphenowe kompleksy Cr(III), zawierające wbudowane w strukturę ligandu funkcje chlorków pirydyniowych. Otrzymane w pracy kompleksy różniły się tak rodzajem jak i ilością wbudowanych jednostek chlorków pirydyniowych (Rys. 2).



Rys. 1. Reakcje cykloaddycji CO₂ do epoksydów badane w ramach pracy.



Rys. 2. Salphenowe kompleksy chromu(III) z funkcjami chlorków pirydyniowych badane w ramach pracy.

Wpływ struktury kompleksu oraz warunków reakcji badano w reakcji cykloaddycji CO₂ do eteru fenyloowo-glicydylowego. W pracy wykazano, że otrzymane kompleksy są aktywne już w łagodnych warunkach reakcji i nie wymagają do aktywnego działania dodatkowego nukleofilowego katalizatora. Przeprowadzone badania wykazały, że aktywność katalityczna tych kompleksów jest silnie zależna od ilości i rodzaju wbudowanych w ich strukturę jednostek chlorku pirydyniowego. Najaktywniejszy katalizator, zawierający wbudowane dwie jednostki chlorku 4(dimetyloamino)pirydyniowego osiągał wartość TOF = 1480 h⁻¹, w reakcji prowadzonej w 120°C przez 2h pod ciśnieniem CO₂ wynoszącym 6 bar i przy udziale katalizatora wynoszącym 0,05 mol% (konwersja 74%, selektywność >99%). Dla najaktywniejszego kompleksu przeprowadzono także badania wpływu struktury związku epoksydowego w reakcjach prowadzonych z udziałem dziesięciu innych terminalnych epoksydów. W większości reakcji odnotowano wysoką aktywność katalityczną (TOF = 220-5045 h⁻¹) tego kompleksu, za wyjątkiem reakcji CO₂ z eterem alliloglicydylowym, w przypadku którego reakcja cykloaddycji nie zachodziła.



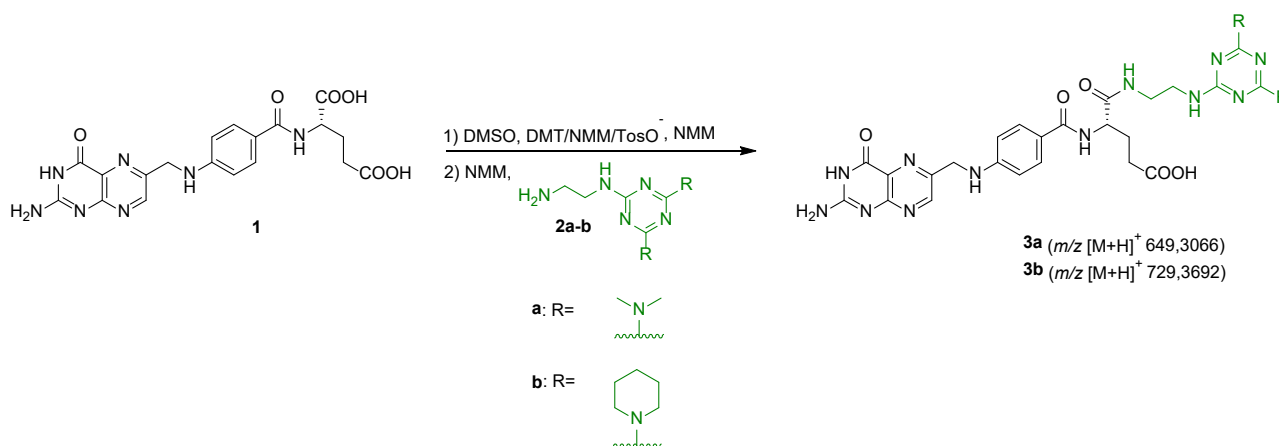
Synteza i aktywność biologiczna pochodnych kwasu foliowego sprzężonych ze związkami zawierającymi rdzeń 1,3,5-triazyny

Łukasz Janczewski^a, Karolina Schabowicz^a, Mateusz Psurski^b, Beata Kolesińska^a

^aInstytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
e-mail: lukasz.janczewski@p.lodz.pl

^bInstytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej Polska Akademia Nauk, ul. R. Weigla 12,
53-114 Wrocław, Polska

Foliany, związki chemiczne z grupy witamina B9, do których należy kwas foliowy (FA), są niezbędnym składnikiem naszej diety i mikroflory jelitowej. Są one kofaktorem wielu reakcji metabolicznych do których należy m.in. synteza DNA i aminokwasów oraz metylowanie. Odgrywają one również istotną rolę w całym cyklu życia, od ciąży aż do wieku starszego. Kwas foliowy będący syntetyczną formą folianów występuje głównie w suplementach diety i wzbogaconej żywności, natomiast w przyrodzie można go znaleźć w zielonych, liściastych warzywach (szpinak, sałata) czy owocach (kiwi, maliny) [1].



Rys. 1. Synteza koniugatów kwasu foliowego sprzężonego ze związkami zawierającymi rdzeń 1,3,5-triazyny.

Celem projektu było opracowanie metody syntezy koniugatów kwasu foliowego **3a-b** sprzężonych linkerem etylenodiaminowym ze związkami posiadającymi rdzeń 1,3,5-triazyny podstawiony alifatycznymi i cyklicznymi grupami aminowymi **2a-b**. Związki te otrzymano w dwuetapowej reakcji, w której pierwszym etapem była reakcja kwasu foliowego (**1**) z triazynowym odczynnikiem kondensującym DMT/NMM/TsO⁻ z utworzeniem estru aktywnego, a drugim przyłączenie sprzężonego z linkerem podstawionego pierścienia 1,3,5-triazyny (**2a-b**) w obecności *N*-metyloforfoliny (NMM). Czystość produktów potwierdzono za pomocą chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC-MS), a związek **3a** został przebadany pod kątem aktywności przeciwnowotworowej na liniach komórkowych LoVo, MDA-MB-231 oraz A498, gdzie wykazywał zadawalające działanie.

Projekt finansowany z „FU²N – Funduszu Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” (Nr W3/5P/2022).

1. J. -F. Goossens, X. Thuru, C. Bailly. Free Radic. Biol. Med. 2021, 171, 1–10.



Synteza kompleksów kobaltu, niklu i żelaza z ligandami N, N, O-donorowymi opartymi na szkielecie salicyloiminowym

Patryk Stohnij¹, Jakub Robaszkiewicz², Maciej Zaranek², Piotr Pawluć^{1,2}

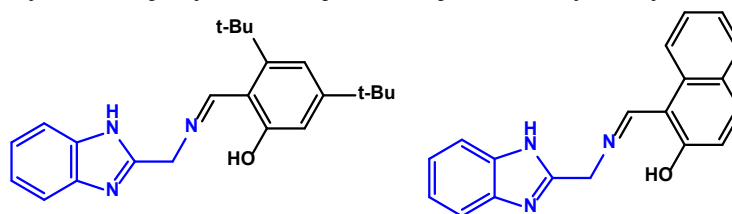
¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Polska, e-mail: patsto2@st.amu.edu.pl

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614, Poznań, Polska

Reakcje hydrofunkcjonalizacji, takie jak hydroborowanie czy hydrosililowanie, stanowią istotną gałąź przemysłowej katalizy homogenicznej. Powyższe reakcje umożliwiają m.in. syntezę prekursorów do otrzymywania aktywnych biologicznie zaawansowanych materiałów czy leków[1]. Rolę katalizatorów w tych procesach pełnią najczęściej związki metali bloku d, takich jak platyna, pallad i rod. W ramach „Zielonej Chemii” odchodzi się jednak od stosowania tych metali oraz stara się znaleźć bezpieczniejsze dla środowiska katalizatory, co jest spowodowane toksycznością wspomnianych związków, wyczerpywaniem źródeł naturalnych metali oraz, co za tym idzie, wzrostem ich cen na rynku[2]. Badania wielu grup naukowców wykazały, że alternatywą tą mogą okazać się związki kompleksowe kobaltu, żelaza czy niklu, które są już pomyślnie stosowane w reakcjach hydrofunkcjonalizacji oraz na przykład sprzęgania Suzukiego-Miyaura[3]. Na ich korzyść przemawia również względnie mniejsza toksyczność oraz niska cena.

Na podstawie pewnych analogii zaobserwowanych w literaturze stwierdzono, że kompleksy N,N,O-donorowe kobaltu, niklu oraz żelaza na drugim stopniu utlenienia mogą wykazywać właściwości katalityczne we wcześniej omawianych reakcjach wykorzystując procesy rzadko obserwowane dla metali grupy platynowców[4]. W celu potwierdzenia tej hipotezy zsyntezowano ligandy na drodze kondensacji aminopochodnych heterocyklicznych z pochodnymi aldehydu salicylowego, a następnie związki kompleksowe, których struktury zbadano przy pomocy dyfraktometrii rentgenowskiej. W kolejnym etapie przeprowadzono wstępne testy aktywności katalitycznej otrzymanych kompleksów w reakcjach hydrofunkcjonalizacji – hydroborowania oraz hydrosililowania.

Na niniejszym posterze przedstawiony zostanie sposób syntezy ligandów N,N,O-donorowych oraz ich związków kompleksowych z kobaltem, niklem oraz żelazem. Opisane zostaną również układy katalityczne przykładowych reakcji hydrofunkcjonalizacji, dla których wykonano testy katalityczne.



Rys.1: Przykładowe struktury otrzymanych ligandów N,N,O donorowych.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w ramach grantu nr: 117/39/UAM/0033

1. A.R. Bazkiaei et.al, Org. Biomol. Chem., 2022, 11, 3675-3702.
2. J.V., Chirik, P.J. Earth, Nat. Rev. Chem., 2018, 2, 15-34.
3. J.R. Ludwig et. Al, Org. Lett, 2021, 23, 625-630.
4. Lu-Jie Li et.al, CCS Chemistry, 2024, 6, 537-584.



Badanie dostarczania i lokalizacji wybranego fitohormonu odpowiedzialnego za odpowiedź komórki roślinnej na zasolenie

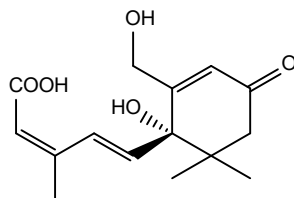
Angelika Baranowska¹, Tomasz Skrzypczak², Magdalena Rapp¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,

²Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,

e-mail: magdrapp@amu.edu.pl

Jednym z istotnych, abiotycznych czynników środowiskowych, które ograniczają zarówno wzrost, jak i rozwój roślin, a tym samym wpływają na wydajność globalnych upraw, jest zasolenie gleby. Aby zachować równowagę wzrostu i reakcje na zwiększone stężenie rozpuszczalnych w glebie soli -stres solny, rośliny wykształciły różne mechanizmy prowadzące do tolerancji i adaptacji w warunkach podwyższonego zasolenia, w tym związane z produkcją fitohormonu kwasu abscysynowego (ABA) pod wpływem zwiększonego stężenia chlorku sodu [1,2].



Rys. 1. Struktura kwasu abscysynowego.

W naszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące syntezy nowych sond fluorescencyjnych z grupy barwników boronodipirometenowych (BODIPY) [3], czułych na obecność kwasu abscysynowego ABA, które mogą zostać selektywnie wprowadzone do odpowiednich przedziałów komórek roślinnych tj. błony komórkowej oraz cytozolu [4]. Dodatkowo zaprezentowana zostanie metoda dostarczania ABA, w tym do komórki roślinnej, w wyniku usunięcia fotolabilnej grupy ochronnej [5].

Oczekujemy, że wyniki projektu mogą mieć istotne znaczenie w badaniu procesów wewnątrzkomórkowych w regulacji odporności roślin na różne czynniki stresowe- zwłaszcza na obecność soli w glebie, w sposób mało inwazyjny.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Program Inicjatywa Doskonałości-Uczelnia Badawcza ID-UB 096/34/UAM/0031.

1. J.-K. Zhu, Plant salt tolerance. Trends Plant Sci., 2001, 6(2), 66.
2. A. Kołodziejczyk, Naturalne związki organiczne, PWN, Warszawa, 2015, 645.
3. N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 1130.
4. L. Michelsa, V. Gorelovab, Y. Harnvanichvecha, W. Borstb, B. Albadac, D. Weijersb, J. Sprakela, Proc Natl Acad Sci USA 2020 117(30), 18111.
5. J. Hansen, A. Velema, M. Lerch, W. Szymanski, L. Feringa, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 3358.



Elektrochemicznie wspomagana synteza chroman-4-onów bez użycia katalizatorów metalicznych

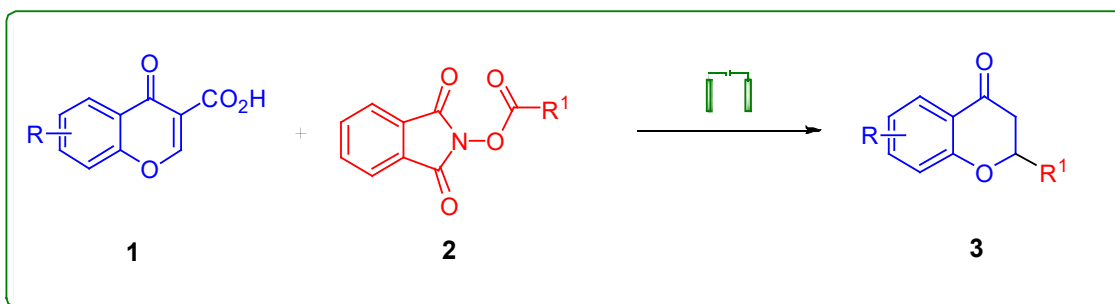
Mohsen Monirialamdari^a, Aleksandra Podlaska^a, Anna Albrecht^b

^a*Institut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90924 Łódź, Polska*

^b*Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska
e-mail: 237769@edu.p.lodz.pl*

Chromanony są związkami pochodzenia naturalnego cechujące się różnorodną aktywnością biologiczną [1]. Niestety istniejące metody ich otrzymywania są ograniczone. Wraz z rozwojem zaawansowanych technik, takich jak metody fotoredoks czy synteza wspomagana elektrochemicznie, pojawiają się nowe możliwości modyfikacji szkieletów węglowych. W tym celu można zastosować estry *N*-hydroksyfталimidu (NHPI) [2]. Układy te w literaturze wykorzystano do funkcjonalizacji chromanonów poprzez fotochemicznie indukowaną dekarboksylatywną reakcję Giesego [3].

Celem prowadzonych badań było przeprowadzenie elektrochemicznie indukowanej syntezy chroman-4-onów, poprzez dekarboksylatywną alkilację kwasów chromono-3-karboksylowych [4].



Rys. 1. Reakcja pomiędzy kwasami chromono-3-karboksylowymi **1** a estrami *N*-hydroksyfталimidu (NHPI) **2**.

Opracowana metodologia elektrochemiczna oferuje zrównoważone i ekologiczne podejście, eliminujące potrzebę stosowania drogich i toksycznych katalizatorów. Opiera się na bezpośredniej redukcji estrów NHPI za pomocą prądu elektrycznego i następczej ich addycji do kwasów chromono-3-karboksylowych. Stworzony protokół zapewnia prostą drogę do syntezy różnorodnych cząsteczek chemicznych o potencjalnej aktywności biologicznej.

Podziękowanie: Przedstawione badania są finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu Sonata Bis UMO-2022/46/E/ST4/00338.

1. (a) F. Asai, M. Iinuma, T. Tanaka, M. Mizuno, *Phytochemistry* 1991, 30, 3091; (b) Ø. M. Andersen, K. R. Markham, *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*. CRC, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.
2. (a) S. Murarka, *Adv. Synth. Catal.*, 2018, 360, 1735–1753; (b) Ch. Zheng, G-Z. Wang, R. Shang, *Adv. Synth. Catal.* 2019, 361, 4500.
3. M. Moczulski, E. Kowalska, E. Kuśmierk, Ł. Albrecht, A. Albrecht, *RSC Adv.* 2021, 11, 27782.
4. M. Monirialamdari, A. Podlaska, A. Albrecht, *Eur. J. Org. Chem.*, w recenzji.



Innovative method of (*S*)-nicotine synthesis

Nazar Trotsko¹, Oleg M. Demchuk², Barbara Mirosław³, Małgorzata Sadczuk⁴, Radomir Jasiński⁵,
Mateusz Długosz⁶

¹Department of Organic Chemistry, Medical University of Lublin, Poland;

²Faculty of Medicine, The John Paul II Catholic University of Lublin, Poland;

³Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography,
Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Poland;

⁴Chair and Department of Synthesis and Chemical Technology of Pharmaceutical Substances,
Medical University in Lublin, Poland;

⁵Department of Organic Chemistry and Technology, University of Technology in Cracow, Poland;

⁶A-Sense sp. z o.o, Poland

e-mail: oleh.demchuk@kul.lublin.pl

Novel synthesis methods for nicotine and its derivatives are of great importance.* The chemical synthesis of (*S*)-nicotine was conducted using a four-step synthesis including reduction of myosmine, enantiomeric separation of nornicotine, and subsequent methylation of the corresponding enantiomer to yield (*S*)-nicotine (Fig. 1).

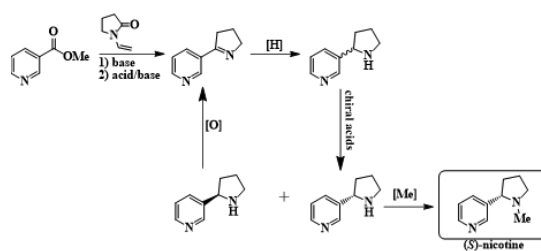


Fig. 1. Synthesis of (*S*)-nicotine.

Myosmine reduction was explored via electrochemical and chemical routes. In both synthetic routes, yielding up to 90% pure nornicotine. Enantiomeric separation of nornicotine involved formation of diastereomeric salt with *N*-acyl chiral amino acids, especially *N*-lauroyl-*D*-alanine in a mixture of MTBE with chloroform, provided favorable results. Excess of (*S*)-enantiomer was more than 91%. The structures of obtained compounds were confirmed by NMR and XRD techniques.

Our procedure showed high efficiency, easy regeneration of reagents (e.g. chiral acid) and solvents (MTBE, chloroform), and low production costs. Importantly, this procedure is suitable for industrial-scale production.

* UP RP #P.439930 "Sposób otrzymywania nornikotyiny." 2021-12-20.

Sekcja 02

Chemia nieorganiczna, koordynacyjna i kataliza heterogeniczna





Niezwykłe właściwości luminescencyjne i fotokatalityczne czteroskładnikowych stopowych nanokryształów półprzewodników nieorganicznych: Ag-In-Zn-S

Patrycja Kowalik^{a,b}, Piotr Bujak^a i Adam Proń^a

^aWydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

^bInstytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

e-mail: adam.pron@pw.edu.pl

Badania nanokryształów półprzewodników nieorganicznych zostały w 2023 r. uhonorowane Nagrodą Nobla z chemii. Istotnym osiągnięciem tej dziedziny badań nanomateriałów w ostatnich latach było otrzymanie nanokryształów niezawierających toksycznych metali i charakteryzujących się zmiennymi właściwościami luminescencyjnymi, redokсовymi i fotokatalitycznymi.

Rozwój nowych metod preparatywnych, wykorzystujących ultradźwięki i niestosowane dotychczas reaktywne prekursorzy metali, pozwolił na syntezę w temperaturze pokojowej¹ nanokryształów stopowych Ag-In-Zn-S charakteryzujących się wartościami wydajności kwantowej fotoluminescencji (PLQY) przekraczającymi 60% i emitującymi światło w obszarze widmowym od 530 nm do 730 nm.² Cechą charakterystyczną tych nanokryształów jest również bardzo długi czas życia fotoluminescencji (9,4 ms), co stanowi, jak dotąd, największą wartość jaką kiedykolwiek odnotowano w literaturze.² Czteroskładnikowe nanokryształy Ag-In-Zn-S o zmiennym składzie mogą być stosowane jako fotokatalizatory reakcji redukcji aldehydów aromatycznych, działające w świetle widzialnym.³ Co więcej, poprzez kontrolowaną zmianę ich składu można zmieniać ich selektywność, otrzymując katalizatory o 100% selektywności względem pożądanego produktu.³ Fotokatalityczną redukcję aldehydów przeprowadzać można zarówno w środowiskach niewodnych jak i wodnych, w tym drugim przypadku po uprzedniej wymianie pierwotnych powierzchniowych ligandów hydrofobowych na hydrofilowe.

Inną niezwykle ciekawą cechą nanokryształów Ag-In-Zn-S jest możliwość zamiany ligandów powierzchniowych zapewniających ich trwałość na ligandy organiczne o charakterze półprzewodnikowym np. na 2-(5-merkaptotien-2-yl)-8-(tien-2-yl)-5-heksylotieno[3,4-c]pirolo-4,6-dion (skrótowo D-A-D-SH).⁴ Po przyłączeniu D-A-D-SH do powierzchni nanokryształu następuje przeniesienie ładunku i energii z nieorganicznego rdzenia do organicznego ligandu, powodując całkowite wygaszenie czerwonej luminescencji nanokryształu ($\lambda_{\max} = 720$ nm) z równoczesnym pojawieniem się luminescencji półprzewodnika organicznego ($\lambda_{\max} = 508$ nm).

Podziękowanie: Przedstawione badania sfinansowano z subwencji badawczej OPUS Narodowego Centrum Nauki, Nr Grantu 2022/45/B/ST5/02120.

1. P. Kowalik et al. J.Mat. Chem.C 2020 8, 8942-8952
2. P. Kowalik et al. Chem.Mat. 2022, 34, 809-825
3. P. Kowalik et al. Chem.Mat. 2023,35, 6447-6462
4. P. Kowalik et al. Inorg. Chemi. 2020, 59, 14594-14604



Od ditlenku węgla i wodoru do metanu

Wojciech Gac

*Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin*

Rozwój metod umożliwiających redukcję emisji gazów cieplarnianych oraz pozyskiwanie energii przy udziale odnawialnych zasobów środowiska naturalnego należą do ważnych wyzwań współczesnej nauki i gospodarki. Jednym z szeroko dyskutowanych kierunków działań jest wychwytywanie odpadowego CO₂ oraz jego katalityczna konwersja przy udziale tzw. zielonego wodoru do użytecznych produktów chemicznych lub nośników energii, takich jak, metan i metanol. Mimo wieloletnich badań wciąż nie poznano w pełni mechanizmu reakcji uwodornienia CO₂ do metanu, trwają prace badawcze nad przygotowaniem tanich i jednocześnie aktywnych, selektywnych oraz odpornych na dezaktywację katalizatorów. Wykazano, iż warunki te mogą w dużej mierze spełniać nośnikowe katalizatory niklowe. Ich właściwości silnie jednak zależą od zastosowanej metody syntezy, zawartości fazy aktywnej, obecności promotorów, rodzaju nośników. Wciąż pozostają otwarte pytania na temat wpływu wielkości, morfologii i właściwości powierzchniowych krystalitów niklu, obecności promotorów oraz właściwości strukturalnych, kwasowo-zasadowych i utleniająco-redukujących nośników na sposób aktywacji H₂ i CO₂, formowanie się kolejnych przejściowych produktów reakcji powierzchniowych, tworzenie produktów końcowych reakcji, zmiany aktywności katalizatorów w czasie. Celem prowadzonych badań była próba odpowiedzi na te pytania. Badania obejmowały m.in. katalizatory o różnej zawartości Ni od ok. 2 do 40% wag., zawierające takie promotory jak La, Ce, Nd, oraz różne nośniki, w tym Al₂O₃, SiO₂, CeO₂.

1. W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, G. Kolb, Catal. Today 2020, 357 468.
2. W. Gac, W. Zawadzki, M. Rotko, M. Greluk, G. Słowik, H. Pennemann, S. Neuberg, R. Zapf, G. Kolb, ChemPlusChem 2021, 86, 889.
3. W. Gac, W. Zawadzki, G. Słowik, M. Kuśmierz, S. Dzwigaj, Appl. Surf. Sci. 2021, 564, 150421.
4. W. Gac, W. Zawadzki, M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, M. Kuśmierz, Catalysts 2022, 12,
5. W. Gac, W. Zawadzki, M. Kuśmierz, G. Słowik, W. Grudziński, Appl. Surf. Sci. 2023, 631, 157542
6. W. Gac, W. Zawadzki, G. Słowik, W. Grudziński, S. Dzwigaj, Catal. Today 2024, 437, 114728.



From the chemistry of organozinc precursors to rational development of high-quality ZnO quantum dots

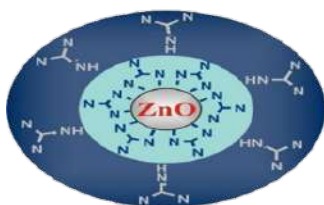
Janusz Lewiński^{1,2}

¹Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw

²Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw

e-mail: janusz.lewinski@pw.edu.pl

The unique characteristic of zinc oxide (ZnO) makes it the most diverse inorganic material, with applications covering uses in catalysis and different fields of materials science and solid state physics. This abundant semiconductor material with low-cost processability has been studied for decades also in the context of nanostructures of various morphology including quantum dots (QDs). Unfortunately, a major drawback of the conventional sol-gel synthesis methods is that they invariably yield poor colloidal stability and batch-to-batch variability.^[1,2]



The controlled reproducible synthesis of colloidal ZnO QDs of the desired size and morphology is not trivial and requires a fundamental understanding of the factors affecting their iso- or anisotropic growth. The formation of QDs via colloidal synthesis is mainly governed by the chemistry of precursors at the early stage and interactions between the growing nanoparticles and supporting/capping organic molecules in the following stage. Our group has developed an efficient solution which we named as one-pot self-supporting organometallic (OSSOM) procedure. This approach has been built on the transferring curiosity-driven molecular-level fundamental research involving reactions of organozinc compounds towards O_2 ^[3] and H_2O .^[4] The OSSOM method hinges on the controlled exposition of a solution of a homoleptic ZnR_2 or a heteroleptic $[EtZn(X)]$ -type precursor (X = monoanionic ligand selected from a library of organic compounds) to atmospheric air (where both H_2O and O_2 can act as oxygen sources).^[1,5,6] Our advance involves the straightforward synthesis of an alkylzinc complex supported by a multifunctional ligand followed by its controlled treatment by air, which offers a finely tuned environment for ZnO chemistry. The resulting QDs feature much improved physicochemical properties, e.g., low dispersity, ultra-long-lived luminescence and size dependent optical properties, bio-compatibility and the irreversibly anchored shell – all ensuring that the QD properties remain unaltered during post-synthetic modifications and further applications. Remarkably, the resulting ZnO QDs with uniform morphology and reduced surface defects led to excellent electron extraction ability and to a device offering champion performance (power conversion efficiency >20%) among all dopant-free ZnO ETL-based perovskite solar cells reported to date.^[7]

A modified OSSOM approach paved the way to highly stable ZnO nanoplatelets with atomically precise thickness and bimodal, facet-specific binding of organic ligands.^[6,8]

1. D. Lee, M. Wolska-Pietkiewicz, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 17163.
2. N. Olejnik-Fehér, M. Jędrzejewska, et al. *Small*, **2024**, 20, 2309984.
3. T. Pietrzak, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 8526.
4. W. Bury, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5467.
5. A. Grala, M. Wolska-Pietkiewicz, et al. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 7340.
6. M. Terlecki, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 49, 2105318.
7. R.D. Chavan, M. Wolska-Pietkiewicz, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 2205909S.
8. S. Badoni, M. Terlecki et al. *J. Am Chem. Soc.* **2024**, under revision.



Opracowanie efektywnych nośnikowych katalizatorów kobaltowych do produkcji wodoru w procesie reformingu parowego etanolu

G. Grzybek¹, M. Greluk², G. Słowik², O. Wasilek, J. Ciemierkiewicz¹, P. Stelmachowski¹,
F. Zasada¹, A. Kotarba¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

²Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: g.grzybek@uj.edu.pl

W świetle trwającej obecnie transformacji energetycznej produkcja wodoru nabiera coraz większego znaczenia. Wodór może być produkowany m.in. w procesie katalitycznego reformingu parowego (bio)etanolu (ESR). Wśród szerokiej grupy dotychczas przebadanych układów katalitycznych procesu ESR, wymienić należy katalizatory kobaltowe osadzone na nośnikach tlenkowych [1]. W celu opracowania układów docelowych, stabilnych w procesie ESR konieczne jest rozwiązanie problemu tworzenia się na powierzchni katalizatorów depozytu węglowego, który blokuje centra aktywne reakcji i prowadzi do spadku konwersji. Jedną ze ścieżek prowadzących do tworzenia depozytu jest odwodnienie etanolu do C_2H_4 [2]. Powstawanie etylenu można jednak znacznie ograniczyć lub nawet wyeliminować poprzez kontrolowaną modyfikację kwasowości powierzchni katalizatora i/lub dyspersji fazy aktywnej. W przypadku układów opartych na tlenku glinu niską kwasowość można osiągnąć stosując odmianę alfa tego tlenku, bądź wprowadzając domieszki alkaliczne. Ważnym czynnikiem jest również powierzchnia właściwa katalizatora oraz dyspersja fazy aktywnej [2, 3].

W pracy porównano serię katalizatorów kobaltowych opartych na nośnikach z tlenku glinu różniących się składem fazowym i morfologią. Zoptymalizowano metodę dyspersji fazy aktywnej kobaltu na Al_2O_3 i zweryfikowano wpływ modyfikacji alkaliom. Porównano próbki otrzymane metodą impregnacji na mokro, syntezy sonochemicznej i syntezy hydrotermalnej. Przygotowane próbki scharakteryzowano za pomocą szerokiego zakresu metod (m.in. XRD, Spektroskopia Ramana, *in situ* XPS, SEM, TEM/EDX, H_2 -TPR, TG/DSC) i przetestowano w procesie reformingu parowego etanolu (500°C, EtOH:H₂O 1:4, 21 h). Stan promotora alkalicznego zbadano przy użyciu unikalnej metody termicznej desorpcji alkaliów (SR-TAD).

Przeprowadzone badania wykazały, że tlenek glinu alfa zapewnia całkowitą eliminację cieżki odwodnienia. Bardziej aktywne formy tlenku glinu, takie jak gamma, theta lub amorficzny Al_2O_3 , promują odwodnienie kosztem pożądanego odwodornienia. Dokładna charakterystyka świeżych, zredukowanych i zużytych katalizatorów wykazała, że wprowadzenie kobaltu na powierzchnie $\alpha-Al_2O_3$ metodą sonochemiczną zapewnia jego najlepszą dyspersję oraz prowadzi do tworzenia się mieszanego spinelu $CoAl_2O_4$ na granicy faz, wzmacniając oddziaływanie między fazą aktywną a podłożem nośnika, jednocześnie wskazując Co^{2+} jako centra aktywne reakcji. Dodatkową poprawę efektywności katalizatora (konwersja etanolu 100%, selektywność do wodoru >90% oraz stabilność w czasie ponad 100 h) uzyskano zarówno poprzez modyfikację morfologii nośnika $\alpha-Al_2O_3$ jak i poprzez dotację alkaliom. Obserwowana wydajność katalizatorów jest wypadkową kwasowości powierzchni katalizatora, dyspersji kobaltu, stopnia utlenienia kobaltu oraz interakcji fazy aktywnej z nośnikiem. Wpływ domieszkowania alkaliom został omówiony na podstawie badań spektroskopii DRIFT w warunkach ESR skonfrontowanych z wynikami modelowania molekularnego.

Podziękowanie: Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2021/43/D/ST4/03016.

1. Ogo, S.; Sekine, Y. Fuel Process. Technol. 2020, 199, 106238.
2. G. Grzybek, et al. Catalysis Today 439 (2024) 114808.
3. G. Grzybek, et al. Applied Catalysis A: General 614 (2021), 118051



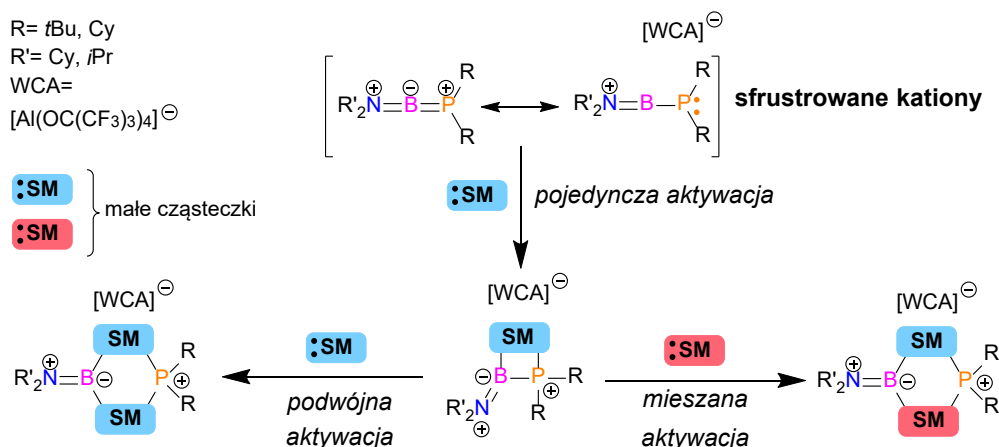
Zastosowanie sfrustrowanych kationów boru w aktywacji małych cząsteczek

Rafał Grubba, Kinga Kaniewska-Laskowska, Jarosław Chojnacki

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny i Centrum Materiałów Przyszłości,
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: rafal.grubba@pg.edu.pl

Wiązanie i funkcjonalizacja małych cząsteczek mają fundamentalne znaczenie w przyrodzie i życiu człowieka. Odgrywają kluczową rolę w cyklach biogeochemicznych, w różnych procesach metabolicznych i ważnych technologiach przemysłowych. Co więcej, wiele z tych prostych cząsteczek jest również emitowanych przez rolnictwo i przemysł, co między innymi przyczynia się do globalnego ocieplenia, zmian klimatycznych i wpływa na jakość powietrza. Z tego powodu trudno jest przecenić rozwój nowych metod aktywacji i konwersji małych cząsteczek w cenne substancje i paliwa. Rozwój tych technologii może pomóc w rozwiązywaniu najistotniejszych kwestii środowiskowych i problemów związanych z globalnym zapotrzebowaniem na energię oraz może przyczynić się do globalnego wzrostu gospodarczego.

Narzędzia, które używamy do rozrywania i tworzenia silnych wiązań chemicznych to sfrustrowane kationy [1,2]. Łączą one cechy ubogich w elektrony kationów boru (kwasów Lewisa) z bogatymi w elektrony fosfinami (zasad Lewisa) (Schemat 1). Sfrustrowany kation podczas reakcji z inną cząsteczką jednocześnie jest biorcą jak i dawcą par elektronowych, co prowadzi odpowiednio do rozerwania i utworzenia wiązania chemicznego.



Rys. 1. Aktywacja małych cząsteczek przez sfrustrowane kationy.

Generowane *in situ* kationy fosfinoboriniowe aktywują ketony, izocyjaniiny, karbodiimidy oraz nityle w bardzo łagodnych warunkach bez użycia katalizatora, dając produkty pojedynczej, podwójnej oraz mieszanej aktywacji (Schemat 1). Zróżnicowana reaktywność kationów fosfinoboriniowych wynika z ich ambifilowych właściwości oraz niskiej liczby koordynacyjnej atomu boru. Otrzymane wyniki wskazują, że kationy fosfinoboriniowe łączą cechy azaboraallenów oraz wewnątrzcząsteczkowych sfrustrowanych par Lewisa.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane ze środków Politechniki Gdańskiej w ramach projektu ARGENTUM nr DEC-20/2023/IDUB/I.3.3 finansowanego w ramach programu – Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

1. K. Kaniewska-Laskowska, K. Klimsiak, N. Szykiewicz, J. Chojnacki, R. Grubba, Chem. Commun. 2022, 58 10068
2. K. Kaniewska-Laskowska, M. Czaplą, J. Chojnacki, R. Grubba, Dalton Trans. 2023, 52, 8311



Związki kompleksowe Mn(II) jako inhibitory wzrostu biofilmu generowanego przez *Pseudomonas aeruginosa* PAO1

Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka¹, Patrycja Rogala¹, Maciej Hodorowicz², Grzegorz Czerwonka³, Sławomir Michałkiewicz¹

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, e-mail: agnieszka.jablonska-wawrzycka@ujk.edu.pl

²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,

³Instytut Biologii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,

Zainteresowanie związkami kompleksowymi od lat utrzymuje się na stałym i znacznym poziomie, nie tylko ze strukturalnego punktu widzenia, ale także z powodu interesujących właściwości i praktycznych zastosowań. Intensyfikację badań nad kompleksami metali bloku *d* notuje się wraz z rozwojem biologii molekularnej, chemii medycznej czy inżynierii materiałowej. Istotnym aspektem badań było wskazanie czynników, wpływających na aktywność przeciwbakteryjną w świetle poszukiwań nowych środków antybiofilmowych, opartych na kompleksach metali. Dlatego też celem była synteza oraz charakterystyka strukturalna i fizykochemiczna kompleksów wybranych jonów metali oraz określenie ich potencjalnych możliwości aplikacyjnych jako inhibitorów wzrostu bakteryjnego biofilmu. W polu moich szczególnych zainteresowań znalazły się badania nad procesami koordynacji jonów Mn(II) z ligandami N,N- i N,O-donorowymi. Kolejnym etapem prac badawczych było uzyskanie wiedzy na temat aktywności bakteriostatycznej, antybiofilmowej i/lub właściwości inhibicyjnych zsyntetyzowanych kompleksów metali, a tym samym próba określenia przydatności otrzymanych związków do celów biomedycznych. Jako ligandy modelowe, wykorzystano pochodne imidazolu i pirydyny zawierające następujące grupy funkcyjne: $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CHO}$. Badania nad związkami kompleksowymi Mn(II) obejmowały poszukiwanie zależności między strukturą i właściwościami aktywnością antybiofilmową. Serią kompleksów manganu(II) z N-heteroaromatycznym alkoholem, aldehydem, ketonem i kwasem karboksylowym została zsyntetyzowana i scharakteryzowana z wykorzystaniem następujących metod: SC-XRD z analizą powierzchni Hirshfelda (HS), FT-IR, FT-RS, HF-EPR, TG/DTG), wyznaczania podatności magnetycznej w temperaturze pokojowej i w zależności od temperatury oraz elektrochemicznej (CV)¹⁻⁵. Zbadano także wpływ kompleksów Mn(II) na aktywność KAT (UV-Vis). Wyosobnione kompleksy Mn(II) stanowiły obiekty badań biologicznych mających na celu: ocenę aktywności bakteriostatycznej i antybiofilmowej kompleksów Mn(II) (EFM), badanie wpływu kompleksów Mn(II) na sekrecję piowerdyny, określenie cytotoksyczności względem prawidłowych komórek fibroblastów VH10⁵. Opracowanie procedur syntezy opartej na metodzie samoskładania, pozwoliły na otrzymanie ośmiu kompleksów manganu(II), zawierających różne typy chromoforów: $\{\text{MnN}_2\text{O}_6\}$, $\{\text{MnN}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\}$ oraz $\{\text{MnNO}_5\}$ ¹⁻⁵. Trzy spośród nich należą do grupy kompleksów o L.K.=8, bardzo rzadko spotkanych w przypadku jonu Mn(II)³⁻⁵. Wykazano, iż na strukturę kompleksów Mn(II) wpływają: rodzaj anionu oraz rodzaj grupy funkcyjnej w N-heteroaromatycznym ligandzie. Wyizolowane kompleksy Mn(II) mogą zostać wykorzystane jako inhibitory wzrostu biofilmu *P. aeruginosa* PAO1 jako, że redukcja masy biofilmu została oznaczona na poziomie 56% przy zastosowaniu 500 μM roztworów kompleksów⁵. Największą aktywnością charakteryzowały się kompleksy, zawierające pochodne pirydyny z grupą hydroksylową. Ustalono także zależności między efektem strukturalnym, właściwościami redukującymi a aktywnością antybiofilmową otrzymanych kompleksów⁵. Badania dostarczają nowej strategii w zakresie wykorzystania kompleksów manganu, do zwalczania bakteryjnego biofilmu generowanego przez *P. aeruginosa* PAO1.

1. A. Jabłońska-Wawrzycka, M. Zienkiewicz, M. Hodorowicz, P. Rogala, B. Barszcz, J. Therm. Anal. Calorim. 2012, 110, 1367
2. M. Zienkiewicz, J. Szlachetko, C. Lothschütz, M. Hodorowicz, A. Jabłońska-Wawrzycka, J. Sa, B. Barszcz, Dalton Trans. 2013, 42, 7761
3. M. Zienkiewicz, A. Jabłońska-Wawrzycka, J. Szlachetko, Y. Kayser, K. Stadnicka, W. Sawka-Dobrowolska, J. Jezierska, B. Barszcz, J. Sa, Dalton Trans. 2014, 43, 8599
4. A. Jabłońska-Wawrzycka, B. Barszcz, M. Zienkiewicz, M. Hodorowicz, J. Jezierska, K. Stadnicka, Ł. Lechowicz, W. Kaca, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2014, 129, 632-642
5. A. Jabłońska-Wawrzycka, P. Rogala, G. Czerwonka, S. Michałkiewicz, M. Hodorowicz; K. Gałczyńska, B. Cieślak, P. Kowalczyk, Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 4847



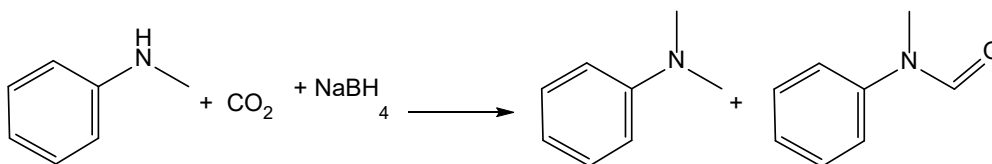
Redukcja ditlenku węgla hydroboranami i selektywna synteza amidów

Anna M. Trzeciak, Paulina Pąchalska, Anna Skarżyńska

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: anna.trzeciak@uwr.edu.pl

Rosnące stężenie ditlenku węgla w atmosferze powoduje niekorzystne zmiany klimatyczne, na przykład wzrost średniej temperatury atmosfery. Ta sytuacja motywuje do poszukiwań metod umożliwiających zagospodarowanie CO₂, najlepiej poprzez przetworzenie go w użyteczne produkty. Oczywiście najlepiej byłoby przetwarzać bezpośrednio CO₂ atmosferyczny, ale poznanie jego reaktywności w warunkach laboratoryjnych także budzi duże zainteresowanie. Jedną z atrakcyjnych możliwości przetwarzania ditlenku węgla jest jego redukcja do CO, który następnie będzie substratem do otrzymania związków karbonylowych.

Przedmiotem naszych badań była synteza amidów w reakcji amin pierwszo- i drugorzędowych z CO₂ w obecności hydroboranów jako reduktorów. W tej reakcji, w zależności od warunków jej prowadzenia, powstają dwa produkty – formylowany i metylowany, w różnych proporcjach (Rys. 1). Oba związki są ważnymi prekursorami w syntezie barwników, leków, środków zapachowych i agrochemikaliów.



Rys. 1. Schemat reakcji metylowania i formylowania amin przy udziale CO₂.

Reakcja z udziałem NaBH₄ lub NH₃·BH₃ nie wymaga obecności katalizatora, natomiast w przypadku kompleksu NHMe₂·BH₃, katalizator jest niezbędny do uzyskania wysokich konwersji. Przetestowano szereg katalizatorów palladowych, a najlepszy okazał się nanocząstkowy katalizator Pd/PVP. Badania mechanizmu reakcji wykazały, że aktywacja ditlenku węgla polega na wbudowaniu jego cząsteczki do wiązania C-H i utworzeniu odpowiednich mrówczanów, które następnie reagują z aminami. Poprzez dodanie cieczy jonowej do mieszaniny reakcyjnej można kontrolować szybkość i selektywność reakcji. Po raz pierwszy zastosowano w tych reakcjach ciecze jonowe z anionem BH₄⁻ ([IL]BH₄) co pozwoliło na znaczne zwiększenie selektywności w kierunku amidów.

1. P. Pąchalska, A. Skarżyńska, I.A.S. Matias, A.M. Trzeciak, *ChemSusChem*, 2024, 17, e202301120/1-e202301120/6
2. I.A.S. Matias, A.M. Trzeciak, P. Pąchalska, A.P.C. Ribeiro, L.M.D.R.S. Martins, *Molecules*, 2024, 29, 870/1-870/13
3. A. Skarżyńska, A.M. Trzeciak, *New J. Chem.*, 2024, DOI: 10.1039/D4NJ02146K



Czy rozmiar ma znaczenie? Niskowymiarowe zeolity w katalizie.

Barbara Gil

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: barbara.k.gil@chemia.uj.edu.pl*

Przemysł chemiczny, w tym petrochemiczny czy farmaceutyczny dostarcza współczesnemu społeczeństwu nieskończonej liczby produktów używanych w życiu codziennym. Produkty te mogłyby nie być dostępne, gdyby nie kataliza – niezwykle złożone zjawisko, które można opisać w niezwykle prosty sposób – jako proces, w którym katalizator ułatwia konwersję surowców w pożądane produkty poprzez przyspieszenie szybkości pożądanej reakcji lub tłumienie niepożądanych produktów ubocznych.

Jednym z najbardziej niezwykłych katalizatorów są zeolity. Ich światowa kariera rozpoczęła się od zastosowania w selektywnej wymianie jonowej i sorpcji gazów. Zeolity stosowane są jako heterogeniczne katalizatory w krakingu ropy naftowej i selektywnej konwersji produktów petrochemicznych. Struktura zeolitów determinuje ścieżki reaktywności, stąd dąży się do uzyskania nowych lub zmodyfikowanych struktur zeolitowych.

W ostatnich latach aktywność badaczy skupia się na przełamywaniu ograniczeń dyfuzyjnych związanych ze zlokalizowaniem centrów aktywnych we wnętrzu mikroporów. Jednym z możliwych rozwiązań jest wprowadzenie dodatkowego systemu porów, zwykle mezoporów, czyli hierarchizacja porowatości. Hierarchizację można osiągnąć zarówno poprzez zmniejszenie rozmiaru kryształów zeolitu we wszystkich kierunkach, poprzez syntezę nanokryształów zeolitowych, jak i w wybranych kierunkach w przestrzeni – poprzez tworzenie zeolitów warstwowych, 2D. Kolejnym wyzwaniem jest odpowiednia organizacja przestrzenna wytworzonych kryształów, zapewniająca ułatwiony dostęp do centrów aktywnych zlokalizowanych w „skróconych” mikroporach. Oba wspomniane typy zeolitów charakteryzują się wysokimi powierzchniami zewnętrznymi oraz istnieniem dodatkowego „interfejsu” pomiędzy mezo- i mikroporami co powoduje, że charakterystyka kwasowości – a zatem i właściwości katalitycznych tych materiałów różni się od klasycznych zeolitów 3D.

Kolejna klasa zeolitów 2D to zdyspergowane w roztworze monowarstwy zeolitowe. Takie warstwy zachowują się jak gigantyczne, płaskie makrocząsteczki. Bez eksfoliacji warstwowe zeolity można poddawać reakcjom jedynie w postaci proszków, co stanowi istotne ograniczenie w porównaniu z zastosowaniem płynnych dyspersji. To ostatnie umożliwia nieograniczone kombinacje z innymi składnikami, np. nanocząstkami metali czy tlenków, innymi zeolitami warstwowymi, minerałami ilastymi itp. Takie hybrydowe struktury mogą przyczynić się do powstania nowych rodzajów aktywności, nie występujących dla samych zeolitów. Oczekiwany korzyściami są nie tylko ulepszone procesy katalityczne, ale także procesy jakościowo nowe ze względu na zdolność do tworzenia nowych kombinacji różnych funkcji w jednej cząsteczce.

Podziękowanie: Praca powstała dzięki środkom Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2020/37/B/ST5/01258.



Kompleksy makrocykliczne w układach z mostkami cyjankowymi: wszechstronna platforma dla funkcjonalnych molekularnych przewodników protonowych

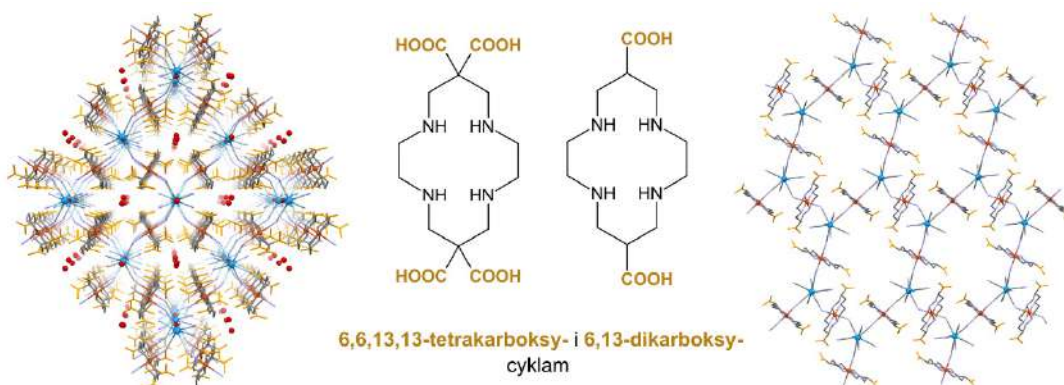
Mateusz Reczyński, Maciej Pazera, Michał Magott

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska.

e-mail: mateusz.reczynski@uj.edu.pl

Rozwój wydajnych i zrównoważonych źródeł energii stanowi istotne wyzwanie dla naszego społeczeństwa na drodze do ograniczenia zmian klimatycznych i zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego. Postęp w technologii magazynowania i wytwarzania energii wymaga badań nad nowymi funkcjonalnymi materiałami, takimi jak przewodniki jonowe czy materiały elektrodowe. Szereg badań wykazał, że układy koordynacyjne, takie jak sieci metalowo-organiczne czy ogólniej polimery koordynacyjne posiadają istotny potencjał w konstrukcji materiałów przewodzących.¹

W naszej pracy koncentrujemy się na funkcjonalnych układach koordynacyjnych z mostkami cyjankowymi, opartych na makrocyklicznych kompleksach jonów metali 3d. Jednym z najlepiej poznanych makrocyklicznych ligandów jest cyklam (1,4,8,11-tetraazacyklotetradekan), charakteryzujący się bogatą chemią koordynacyjną. Nasze badania nad łączeniem kompleksów opartych na cyklamie z policyjanometalanami doprowadziły do uzyskania polimerów koordynacyjnych wykazujących właściwości magnetyczne wrażliwe na bodźce zewnętrzne, przełączalność oraz przewodnictwo protonowe.²⁻⁴ Rozwijając metody projektowania podobnych materiałów, które wykazywałyby przewodnictwo protonowe, sfunkcjonalizowaliśmy cyklam grupami karboksylowymi, będących potencjalnymi donorami mobilnych protonów w strukturze materiału. Wykorzystaliśmy kompleksy 6,6,13,13-tetra- i 6,13-dikarboksylowanego cyklamu, $[\text{Cu}(\text{cyclam}(\text{COOH})_z)]^{2+}$ ($z = 2, 4$),⁵ które w połączeniu z anionami $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$ ($\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV/V}}$) tworzą nowe funkcjonalne układy koordynacyjne z mostkami cyjankowymi, wykazujące przewodnictwo protonowe wraz z efektem fotomagnetycznym lub elastycznością strukturalną. Przedmiotem wystąpienia będą strategie syntetyczne prowadzące do tych układów koordynacyjnych, a także ich właściwości strukturalne, fizykochemiczne i elektryczne.



Podziękowanie: Badania finansowane były przez Narodowe Centrum Nauki (grant nr 2020/39/D/ST5/02387).

1. D.-W. Lim, H. Kitagawa, Chem. Rev. 2020, 120, 8416.
2. M. Reczyński, D. Pinkowicz, K. Nakabayashi, C. Näther, J. Stanek, M. Kozieł, J. Kalinowska-Tłuścik, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, B. Nowicka, Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 2330.
3. M. Reczyński, M. Heczko, M. Kozieł, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, B. Nowicka, Inorg. Chem. 2019, 58, 15812.
4. M. Reczyński, B. Nowicka, C. Näther, M. Kozieł, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, Inorg. Chem. 2018, 57, 13415.
5. L. Xin, N. F. Curtis, D. C. Weatherburn, Transition Met. Chem. 1992, 17, 147.



Potencjał aplikacyjny nanoklasterów metalicznych zakotwiczonych na anionie Keggina. Obliczenia DFT.

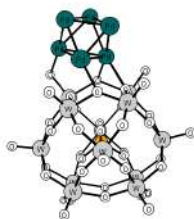
Renata Tokarz-Sobieraj¹, Dorota Rutkowska-Zbik¹, Piotr Niemiec²

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

²*Akademia Tarnowska, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów
e-mail: renata.tokarz-sobieraj@ikifp.edu.pl*

Poszukiwanie nowych materiałów i procesów m.in. do produkcji wodoru jest wyzwaniem, które wymaga opracowania innowacyjnych i zrównoważonych rozwiązań, konkurencyjnych w stosunku do obecnie działających, a jednocześnie zwiększających efektywność produkcji. Poszukuje się albo tańszych i bardziej ekonomicznych surowców, albo kosztowne fazy metaliczne redukuje się do nanostruktur, których dodatkową zaletą jest posiadanie właściwości odmiennych od właściwości pojedynczych atomów i cząsteczek czy globalnej fazy metalicznej.

W tej konwencji zestawienie nanoklasterów metalicznych palladu i platyny, które posiadają właściwości katalityczne i które z powodzeniem stosowane są w procesach otrzymywania wodoru, z heteropolikwasami, które z kolei posiadają unikalne możliwości manipulowania ich cechami molekularnymi (składem, rozmiarem, kształtem, kwasowością i potencjałem redoks) i które w ostatnich latach z powodzeniem stosuje się w reakcjach fotokatalitycznych, wydaje się niezłym rozwiązaniem.



W prezentowanej pracy zbadano serię klastrów metalicznych Pd_n/Pt_n, gdzie n=1-7, osadzonych na wolframowym anionie Keggina PW₁₂O₄₀³⁻ (PW). Wyznaczone energie wzrostu i zarodkowania klastrów metalicznych pokazują, że zarówno klastry palladu, jak i platyny wykazują tendencję wzrostową na anionie Keggina, tworząc stabilne struktury przestrzenne. Energie granicznych orbitali i szerokość pasma wzbronionego w mieszanych kompleksach klastrów metalicznych-anion Keggina wskazują, że układy te posiadają unikalne właściwości katalityczne, które można wykorzystać w procesach generowania wodoru.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, w ramach projektu Solar-Driven Chemistry numer 2019/01/Y/ST4/00024. RTS gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2024/016966.



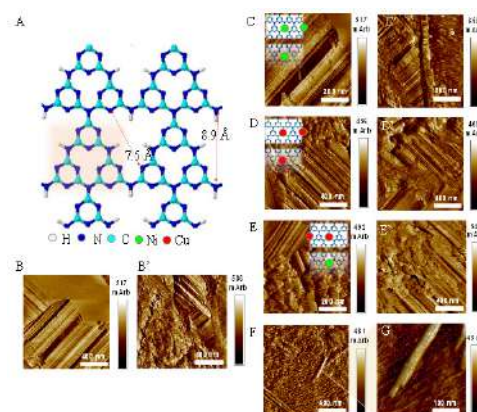
Graphitic carbon nitride application in electrocatalytic and catalytic processes

Izabela Stefanowicz-Pieta¹, Anuj Rathi², Piotr Pieta¹, Robert Nowakowski¹, Olena Mozgova¹,
Manoj B. Gawande², Radek Zboril²

¹*Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland.*

²*Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacky University,
Šlechtitelů 27, 783 71, Olomouc, Czech Republic
e-mail: ipieta@ichf.edu.pl*

Graphitic carbon nitride (gCN(H)) is a semiconductor with high mechanical and thermal stability which provides good dispersion of metal particles. As it is resistant to corrosion, it constitutes an alternative to carbon black as a catalyst support in CO₂ reduction reactions via thermochemical and electrochemical processes and polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) in alcohol oxidation reactions. Nanosized Ni particles dispersed finely over g-C₃N₄ are very active electrocatalysts with MOR onset at potential 0.35 V and charge transfer resistance 0.12 KΩ.



Rys. 1. Optimized structural elements of graphitic carbon nitride: heptazine (tri-s-triazine) units (marked) linked by bridging -NH- groups and N-H groups on their edges forming condensed heptazine rings.

The obtained results suggest that the improvement of the activity and selectivity of Ni-modified gCN(H) can be related to the chemical and electronic material modification, while the sample morphology and topology is preserved. Metal–support interactions account for the high photocatalytic activity, superior to that of the Pt counterpart.

These results represent an important step towards light-enhanced electro-reactive systems and sensors in which heterojunction formation can facilitate electron-hole separation and enable more efficient energy transfer.

Podziękowanie: The authors gratefully acknowledge financial support from the Foundation for Polish Science (POWROTY/2016-1/5).

1. I.S.Pieta, Anuj Rathi, Piotr Pieta, Robert Nowakowski, Marcin Hołdyski, Marcin Pisarek, Agnieszka Kaminska, Manoj B. Gawande, Radek Zboril, *Appl. Catal. B-Environmental* 2019, 244, 272,
2. I.S.Pieta, Barbara Gieroba, Grzegorz Kalisz, Piotr Pieta, Robert Nowakowski, Mu. Naushad, Anuj Rathi, Manoj B. Gawande, Anna Sroka-Bartnicka, and Radek Zboril *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 29, 10496–10510
3. I.S.Pieta, Ravishankar G. Kadam, Piotr Pieta, Dusan Mrdenovic, Robert Nowakowski, Aristides Bakandritsos, Ondrej Tomanec, Martin Petr, Michal Otyepka, Robert Kostecki, M. A. Majeed Khan, Radek Zboril, Manoj B. Gawande, *Adv. Mater. Interfaces* 2021, 8, 8, 2001822
4. P.Kulesz, I.S.Pieta, Iwona A Rutkowska, Anna Wadas, Diana Marks, Karolina Klak, Leszek Stobinski, James A Cox *Electrochimica Acta* 2013, 110, 474-483



Nowe spojrzenie na wewnątrzmolekularny niepromienisty transfer energii ligand-jon metalu na przykładzie chelatów lantanowców z N-fosforylowanymi amidami

Albano N. Carneiro Neto^a, Ewa Kasprzycka^b, Aneta Lipa^b, Justyna Nasalska^b, Viktor A. Trush^c,
Lukasz Michnik^b, Agata Bialonska^b, Volodymyr M. Amirkhanov^c, Oscar L. Malta^d, Janina
Legendziewicz^b, Paula Gawryszewska^{b*}

^aPhysics Department and CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro,
Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal.

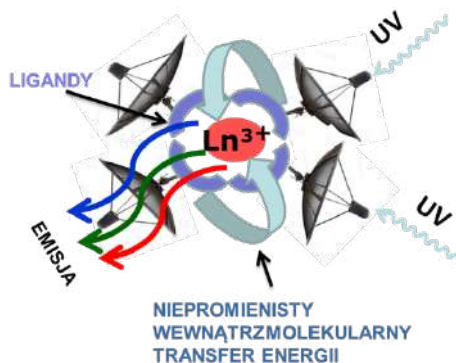
^bFaculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie Str., 50-383 Wrocław, Poland.
email: paula.gawryszewska-wilczynska@uwr.edu.pl

^cDepartment of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University, Volodymyrska str. 64,
Kyiv 01601, Ukraine.

^dDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária,
50740-560 Recife, Brazil.

Jony lantanowców (Ln^{3+}) cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na unikalne właściwości optyczne, takie jak duża wydajność kwantowa luminescencji, pasma emisji o małej szerokości połówkowej, długie czasy zaniku luminescencji (rzędu mikro- i milisekund), duże przesunięcie pseudo-Stokesa. Unikalne właściwości optyczne sprawiają, że związki Ln^{3+} znajdują zastosowania w nowoczesnych technologiach. Luminescencja Ln^{3+} jest związana z przejściami w podpowłoce 4f. Ze względu na małą wartość molowego współczynnika absorpcji, emisja Ln^{3+} wymaga sensybilizacji. Jednym ze sposobów jest tzw. efekt antenowy, czyli zastosowanie organicznych ligandów o silnej absorpcji, które przenoszą energię wzbudzenia na wzbudzone poziomy Ln^{3+} poprzez wewnątrzcząsteczkowy niepromienisty transfer energii (IET).

Prezentacja przedstawia nowe spojrzenie na IET na przykładzie serii związków koordynacyjnych Ln^{3+} z N-fosforylowanymi sulfon- i karboksamidami, jak również z ko-ligandami, 1,10-fenantroliną i 2,2'-bipirydyną. Omówione zostaną ścieżki i mechanizmy niepromienistego transferu energii od liganda do jonu Ln^{3+} w kontekście zmian dotyczących analizy efektu antenowego – złożonego zjawiska sensybilizacji emisji Ln^{3+} . Wykażemy, w oparciu o dane eksperymentalne i teoretyczne, ważną rolę: wzbudzonego stanu singletowego liganda (S_1), poziomów wzbudzonych Eu^{3+} i Tb^{3+} o **wyższej energii** (Eu^{3+} - 5D_1 , 5L_2 , 5G_1 ; Tb^{3+} - 5D_1 , 5G_1 , 5L_2 , 5H_1 , 5F_1 , 5I_1), procesu depopulacji S_1 przez stan przeniesienia ładunku od liganda do Eu^{3+} (LMCT) oraz kluczową rolę populacji stanu 7F_5 Tb^{3+} . Kluczowa rola omawianych procesów w procesie IET została wykazana po raz pierwszy dla monokryształów związków koordynacyjnych Ln^{3+} z N-fosforylowanymi sulfon- i karboksamidami. Zrozumienie procesu IET a także wpływu modyfikacji strukturalnych na sensybilizowaną luminescencję Ln^{3+} jest niezmiernie istotne przy projektowaniu materiałów emisyjnych o pożądanym właściwościach.



Rys. 1 Zjawisko niepromienistego wewnątrzmolekularnego transferu energii.



Właściwości strukturalne i optyczne 4- i 5-składnikowych układów typu soli kokrystalicznych z udziałem wielopozycyjnych receptorów anionów

Katarzyna Jędrzejowska,^{a,b} Dorota Głosz,^{a,b} Aleksandra Żabińska,^a Grzegorz Niedzielski,^{a,b} Dominika Tabor,^{a,b} Jędrzej Kobylarczyk,^c Tadeusz Muzioł,^d Monika Srebro Hooper,^a James Hooper,^a Robert Podgajny^a

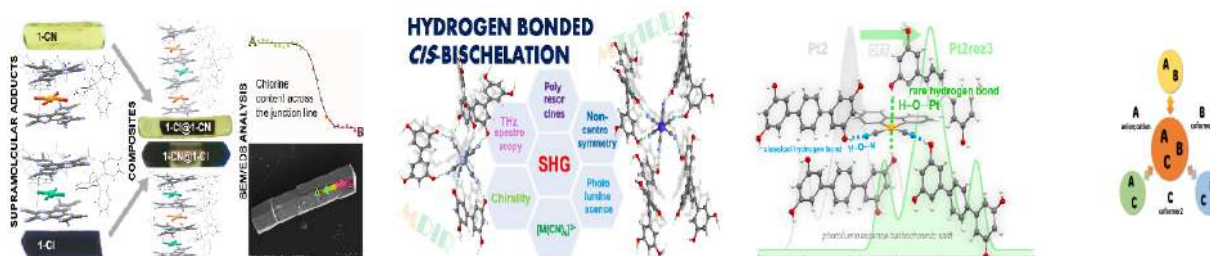
^aWydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków.

^bSzkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków.

^cInstytut Fizyki Jądrowej, Polska Akademia Nauk, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków.

^dWydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.
e-mail: robert.podgajny@uj.edu.pl

Badania nad hybrydowymi architekturami molekularnymi dostarczają informacji na temat syntonów supramolekularnych oraz tendencji interesujących nas cząsteczek do agregacji. Opis stosownych oddziaływań niekowalencyjnych pozwala na wyznaczenie ich hierarchii i określenie potencjału kombinatorycznego, będących istotnymi elementami projektowania układów funkcjonalnych. W tym kontekście, przedstawione zostaną specyficzne oddziaływania typu anion- π oraz cykliczne wiązania wodorowe utworzone przez *d*-metalany i dedykowane koformery, azaoligokarbonitryle i oligorezorcyny, o charakterze wielomejsowych receptorów anionów.¹ Uzyskane architektury soli kokrystalicznych kation{*d*-metalany;koformer}*·solw* wykazują charakter modułarny, optyczne przeniesienie ładunku (CT), generację drugiej harmonicznej (SHG) i/lub fotoluminescencję (PL) (rys. 1, str. prawo i środek). Przedstawione zostaną również analogiczne układy kation{anion;koformer1;koformer2}*·solw* łączące większą liczbę koformery celom uzyskania kooperatywności pomiędzy oddziaływaniami niekowalencyjnymi różnego rodzaju i efektu synergii w projektowaniu właściwości optycznych (rys. 2, str. lewa).



Rys. 1. Różnorodność strukturalna i właściwości optycznych soli kokrystalicznych badanych w grupie Wieloskładnikowych i Hierarchicznych Architektur Molekularnych (WHAM), Wydział Chemii UJ, Kraków.

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki, projekt nr 2019/35/B/ST5/01481.

- (a) E. Kuzniak-Glanowska, J. Kobylarczyk, K. Jędrzejowska, D. Głosz, R. Podgajny, *Dalton Trans.*, 2021, **50**, 10999. (b) K. Jędrzejowska, J. Kobylarczyk, D. Tabor, M. Srebro-Hooper, K. Kumar, G. Li, O. Stefanczyk, Tadeusz M. Muzioł, K. Dziedzic-Kocurek, S. Ohkoshi, R. Podgajny, *Inorg. Chem.* 2024, **63**, 1803. (c) D. Głosz, K. Jędrzejowska, G. Niedzielski, J. Kobylarczyk, J. J. Zakrzewski, J. G. M. Hooper, M. Gryl, I. O. Koshevoy, R. Podgajny, *Chem. Eur. J.* 2024, e202400797.



Wpływ czynników strukturalnych na mechanizmy procesów powolnej relaksacji w układach typu SMM/SIM

Alina Bieńko¹, Cyril Rajnák², Roman Boča²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14F, 50-383 Wrocław,

²Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of SS Cyril and Methodius, 917 01 Trnava, Slovakia

Przeprowadzone w ostatnich latach badania teoretyczne i eksperymentalne pozwoliły na ustalenie właściwości gwarantujących zachowania typu SMM czy SIM, którymi są: wysoki stan spinowy S , duża osiowa („easy-axis”) anizotropia magnetyczna (D), a także powstawanie znacznej bariery energetycznej ($U=|D|S^2$ dla układów Kramersa i $U=|D|(S^2 - 1/4)$ dla innych układów) uniemożliwiającej odwrócenie namagnesowania. Właściwości te prowadzą do bistabilnych układów, o tym większym czasie relaksacji im wyższa jest bariera energetyczna. Najlepszą metodą wyznaczania parametru D są pomiary EPR. Korelacja wyników badań magnetycznych ze strukturą krystaliczną i molekularną jest podstawą sterowania syntezy i właściwości otrzymywanych materiałów magnetycznych, oraz zapewnia zmianę magnetycznej anizotropii w wyniku racjonalnych zmian anizotropii strukturalnej. Osiągnięcie dużej wartości D wymaga jednak zrozumienia, w jaki sposób dostosować geometrię związku tak aby uzyskać znaczący udział sprzężenia spinowo-orbitalnego w anizotropii magnetycznej. Nasze badania pokazują jednak wiele rozbieżności od dogmatów ustalonych w literaturze. Wielokanałowe procesy SMR (powolnej relaksacji magnetycznej) zostały również przez nas potwierdzone w układach z $D > 0$, np. w serii otrzymanych kompleksów Co(II) z tridentnym ligandem 2,6-bis(pirazol-1-ilo)pirydyną (pypz),^[1-3] lub w układach z niewielką wartością parametru D (0.0593 cm^{-1}) jak w kompleksie Mn(II) $[\text{Mn}^{\text{II}}(4\text{-ppy})_2(\text{hfa})_2]$ ^[4]. Procesy SRM zostały także przez nas zaobserwowane dla pojedynczych jonów Cu(II)^[5] z niewielką wartością $S = 1/2$, dla których takie zachowania nie są oczekiwane ze względu na brak bariery dla odwrócenia spinu wynikającej z niezdefiniowania parametru osiowego rozszczepienia pola zerowego ($D \sim 0$). Obecność więc dużej anizotropii magnetycznej nie jest kluczowym czynnikiem ułatwiającym powstawanie powolnej relaksacji magnetycznej (SMR). Nasze badania przeprowadzone dla monomerycznych układów Mn(II) czy Fe(III)^[6] pokazują również, że SMR może być regulowany przez inne mechanizmy relaksacyjne, takie jak bezpośrednie, wąskie gardło fononowe lub ostatecznie procesy Ramana. Dane te wskazują na konieczność weryfikacji kryteriów gwarantujących zachowania typu SMM czy SIM.

1. Świtlicka A., Machura B., Penkala M., Bieńko A., Bieńko D. C., Titiš J., Rajnák C., Boča R., Ozarowski A., Ozerov M., *Inorganic Chemistry*, 2018, 57, 12740-12755
2. Świtlicka A., Machura B., Penkala M., Bieńko A., Bieńko D. C., Titiš J., Rajnák C., Boča R., Ozarowski A., *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7, 2637-2650
3. Świtlicka A., Machura B., Bieńko A., Koziel S., Bieńko D., Rajnák C., Boča R., Ozarowski A., Ozerov M., *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 4356-4366.
4. Mičová R., Rajnák C., Titiš J., Samolová E., Zalibera M., Bieńko A., Boča R., *Chemical Communications* 59, 2023, 2612-2615.
5. Valigura D., Rajnák C., Titiš J., Moncol J., Bieńko A., Boča R., *Dalton Transactions*, 2022, 51, 5612-5616
6. Bridová T., Rajnák C., Titiš J., Samolová E., Tran K., Malina O., Bieńko A., Renz F., Gembický M., Boča R., *Dalton Transactions*, 2024, 53, 10824



Gdzie jest dziura, czyli o procesach utleniania w fotokatalizie heterogenicznej

Wojciech Macyk, Anna Jakimińska, Kaja Spilarewicz, Joanna Kuncewicz, Taymaz Tabari,
Marcin Kobielsuz

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, e-mail: macyk@chemia.uj.edu.pl

Fotokatalityczne reakcje redoks obejmują połówkowe reakcje redukcji i utleniania wykorzystujące elektrony i dziury fotogenerowane odpowiednio w pasmach przewodnictwa i walencyjnym. W przypadku pojedynczych półprzewodników stosowanych jako fotokatalizatory lokalizacja i energia tych ładunków są zwykle stosunkowo dobrze określone, jednakże sytuacja staje się bardziej złożona w przypadku układów półprzewodnik/półprzewodnik, półprzewodnik/nanocząstki metalu i półprzewodnik/barwnik. W tej prezentacji porównany i omówiony zostanie los dziur, a dokładniej fotogenerowanych centrów utleniania.

Dziury powstające w fotokatalizatorach półprzewodnikowych są zwykle zużywane w połówkowej reakcji utleniania. W przypadku licznych tlenków w wyniku jednoelektronowego utleniania wody lub grup hydroksylowych mogą powstawać rodniki hydroksylowe. Sytuacja staje się bardziej skomplikowana, gdy do powierzchni tlenku przyłączony jest fotosensybilizator. W przypadku barwników organicznych lub nieorganicznych ich stany wzbudzone często umożliwiają przeniesienie elektronów dopasmaprzewodnictwa, co stanowi podstawę klasycznego mechanizmu fotosensybilizacji. W fotosensybilizatorze pozostaje zlokalizowany ładunek dodatni, odpowiednik dziury, jednak jego właściwości utleniające są słabsze niż właściwości dziury w paśmie walencyjnym. Problem staje się jeszcze bardziej złożony, gdy zamiast cząsteczki barwnika zastosuje się nanocząstkę metalu (np. Ag, Au). Powstają pytania – jak w takich układach przebiega połówkowa reakcja utleniania? Gdzie jest dziura? W jaki sposób takie układy mogą działać jako fotokatalizatory? Próbowaliśmy odpowiedzieć na te nietrywialne pytania, analizując TiO_2 o strukturze anatazu i rutyłu modyfikowany nanocząstkami srebra i złota o różnych rozmiarach. Wyniki naszych badań pokazują, że taka modyfikacja nie zawsze jest korzystna [1,2]. Co ciekawe, powierzchniowy rezonans plazmonowy zwykle nie prowadzi do skutecznej fotosensybilizacji i nie odpowiada za aktywność fotokatalityczną tlenku tytanu w obszarze światła widzialnego. Bardziej prawdopodobne jest, że właściwości katalityczne nanocząstek metali mogą odgrywać korzystną rolę we wzmacnianiu ogólnej aktywności fotokatalitycznej.

Istotne problemy związane z naturą reaktywnych dziur elektronowych, w tym eksperymentalną weryfikacją procesów przenoszenia dziur, można rozpatrywać w układach fotosensybilizowanych opartych na fotoindukowanym przenoszeniu dziur do pasma walencyjnego [3], różnych architekturach fotoanod [4] i różnych typach złączy tworzonych pomiędzy dwoma półprzewodnikami [5]. W tej prezentacji i porównany i omówiony zostanie los dziur, a dokładniej fotogenerowanych centrów utleniania.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu OPUS (numer grantu 2022/45/B/ST5/04087).

1. A. Jakimińska, K. Spilarewicz, W. Macyk, *Nanoscale Adv.* 5 (2023) 6038.
2. A. Jakimińska, W. Macyk, *J. Mater. Chem. A* 11 (2023) 22267.
3. J. Kuncewicz, P. Ząbek, K. Kruczała, K. Szaciłowski, W. Macyk, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21762.
4. T. Tabari, M. Kobielsuz, D. Singh, J. Duch, A. Kotarba, W. Macyk, *Appl. Catal. B: Environ.* 272 (2020) 1189522.
5. K. Spilarewicz, K. Mróz, M. Kobielsuz, W. Macyk, *Curr. Opin. Chem. Eng.* (2024) accepted.

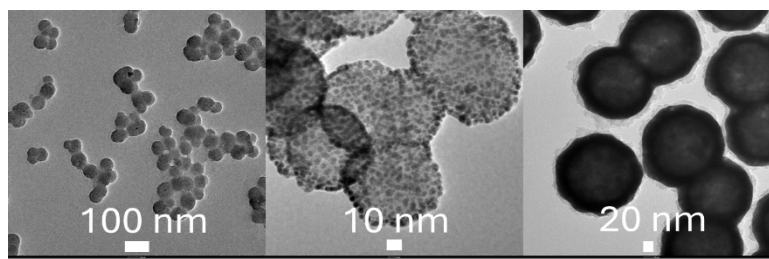


Synteza i charakterystyka nanocząstkowych kompleksów do generacji fluorescencji w zakresie bliskiej podczerwieni i termoterapii

Marta Gordel-Wójcik, Jakub Tracz, Michał Pietrzak

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: marta.gordel-wojcik@uwr.edu.pl

Głównym celem projektu było zaprojektowanie, przeprowadzenie syntezy, a także dogłębna charakterystyka nowych znaczników o przełomowych właściwościach optycznych, które synergicznie będą służyć do obrazowania żywych komórek, jak i do terapii fotothermalnej. Proponowane nanocząstki należą do grupy „*teranostycznej*”, tzn. mającej zarówno funkcje terapeutyczne jak i diagnostyczne. Ponadto, wyróżniają się dużym przekrojem czynnym na absorpcje dwu-fotonową (σ_2), w zakresie bliskiej podczerwieni, gdzie absorpcja tkanki ludzkiej jest najmniejsza, a proces emisji fluorescencji będzie zachodził również w zakresie bliskiej podczerwieni. Określone zostały wartości σ_2 [1], zbadany został mechanizm wzmocnienia fluorescencji nanocząstek przez plazmony powierzchniowe, a także wyjaśnione zostały procesy zachodzące w skali femtosekundowej, co pozwoliło nam zaproponować mechanizm opisujący zaistniałe zjawiska.



Rys. 1. Hybrydowe materiały składające się z metalicznych nanocząstek, krzemionki i kropek kwantowych Ag₂S.

Podziękowanie: Autorzy wyrażają wdzięczność za wsparcie finansowe otrzymane od Narodowego Centrum Nauki na podstawie grantu nr 2021/43/D/ST5/02249.

1. M. Gordel-Wójcik, M. Malik, A. Siomra, M. Samoć, and M. Nyk, “*Third-Order Nonlinear Optical Properties of Aqueous Silver Sulfide Quantum Dots*,” *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 14, no. 49, pp. 11117–11124, 2023, doi: 10.1021/acs.jpcclett.3c02820



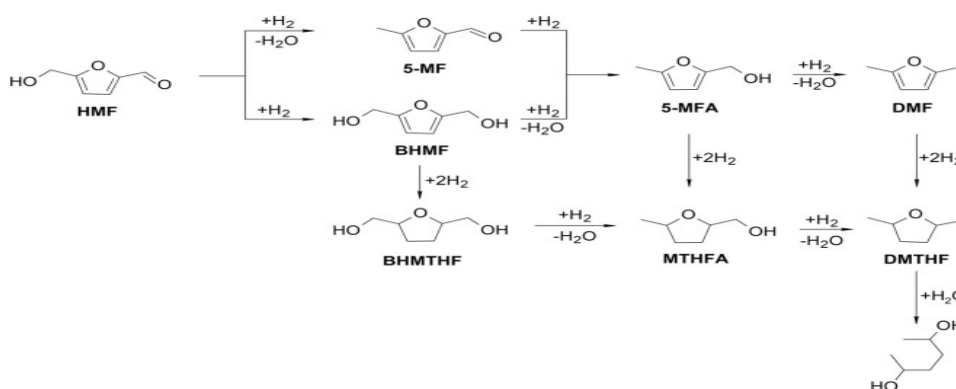
Rozszerzając granice poznania katalizatorów w procesach konwersji biomasy do cennych związków chemicznych

Agnieszka Ruppert

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Biomasa odpadowa jest źródłem cennych substancji chemicznych, które mają zastosowanie w kilku sektorach przemysłu i odgrywają kluczową rolę w tworzeniu przyszłych biorafinerii. Wśród nich uznane za atrakcyjne dodatki do biopaliw to dimetylohydroksyfurfural (DMF), γ -walerolakton (GVL) i 2-metylotetrahydrofuran (2-MTHF) czy diole 2,5-bis-hydroxymetylfuran (BHMF) i 2,5-bis-hydroxymetyltetrahydrofuran (BHMTHF)- prekursorzy bioplastiku (schemat 1) [1-3].

Istnieje jednak kilka wyzwań związanych z projektowaniem zrównoważonych i wydajnych procesów katalitycznej konwersji biomasy. Do najistotniejszych należą te związane z właściwościami nanomateriałów katalitycznych. Aby sprostać temu wyzwaniu, opracowano wiele nowych strategii syntezy nanomateriałów. Jedną ze strategii jest kontrola rozmiaru krystalitów i dążenie do otrzymania wysokiej dyspersji na nośniku, kolejną dostosowanie wzajemnej siły oddziaływania nośnika i nanocząstek metalu, kolejna to zastosowanie układów bimetalicznych.



Schemat 1. Wodoroodtlenienie hydroxymetylofurfuralu otrzymanego z biomasy do związków o wysokim znaczeniu przemysłowym

Do jakiego stopnia możemy te zjawiska kontrolować i jak możemy wpływać na ich siłę. Z drugiej strony, w jaki sposób parametry te wpływają na przebieg reakcji i który czynnik ma największe znaczenie w reakcjach związanych z waloryzacją biomasy?

Między innymi te kwestie zostaną zaprezentowane i przedyskutowane. Główny nacisk zostanie położony na zrozumienie związku między aktywnością katalityczną a właściwościami fizykochemicznymi katalizatorów, co jest kluczowym krokiem na drodze do wdrożenia bardziej zrównoważonych procesów przekształcania substratów pochodzących z biomasy w cenne związki chemiczne.

Podziękowanie: Badania realizowane były w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki (NCN) w Krakowie (Polska) OPUS-LAP (2020/39/I/ST4/02039).

1. Przydacz, M., Jędrzejczyk, M., Rogowski, J, Dris Ihiawakrim N. Keller, N., Ruppert, A.M. Fuel 2024, 356, 129606
2. Soszka, E., Jędrzejczyk, M., Keller, N., Ruppert, A.M. Fuel, 2023, 332, 126118
3. A. M. Ruppert, M. Jędrzejczyk, N. Potrzebowska, K. Kaźmierczak, M. Brzezińska, O. Sneka-Płatek, P. Sautet, N.Keller, C. Michel, J. Grams, Catalysis Science and Technology 2018, 8, 4318-4331



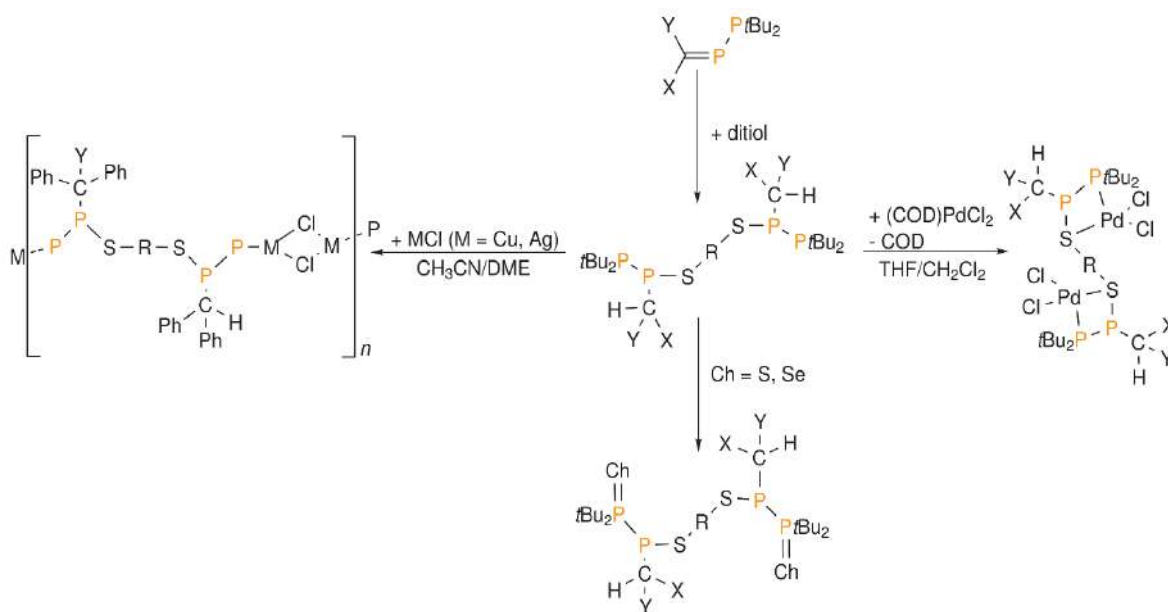
Badanie reaktywności fosfanylofosfaalkenów

A. Ziółkowska,^a T. Kruczyński,^b Ł. Ponikiewski^a

^aKatedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska; e-mail: lukasz.ponikiewski@pg.edu.pl

^bDepartment of Chemistry and Biochemistry, College of Science and Mathematics, Kennesaw State University, 1000 Chastain Road, Kennesaw, GA 30144, United States

Od kilkunastu lat bada się intensywnie związki z wiązaniem C=P – fosfaalkeny, a jednym z nurtów tych prac jest uzyskanie polimerów fosforoorganicznych.¹ Kolejnym krokiem w rozwoju tych badań jest wprowadzenie drugiego atomu fosforu do fosfaalkenów, a w rezultacie otrzymanie związków z układem wiązań C=P-P. Mowa tu o fosfanylofosfaalkenach, których ogólny wzór można przedstawić jako R¹R²P=P=CR³R⁴ gdzie R¹ = *t*Bu, NEt₂, NiPr₂; R² = *t*Bu, NEt₂; R³ = grupa alkilowa lub arylowa; R⁴ = grupa alkilowa lub arylowa lub H. Związki te do tej pory były znane w bardzo niewielkim stopniu, głównie ze względu na brak odpowiedniej i nieskomplikowanej metody syntezy.² Opracowane w naszym zespole metody wydajnej syntezy pozwoliły w znacznym stopniu zintensyfikować badanie reaktywności fosfanylofosfaalkenów. Reakcje fosfanylofosfaalkenów z ditiolami i reakcje kompleksowania otrzymanych produktów z solami miedzi(I), srebra(I) i palladu przedstawia Rysunek 1.



Rys. 1. Metody syntezy polimerów koordynacyjnych i związków palladu z ligandami zawierającymi wiązanie P-P.

Badania finansowane z projektu Silicium - ‘Excellence Initiative - Research University’, DEC-2/2021/IDUB/V.6/Si oraz Minigrantu finansowanego przez dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

1. B. W. Rawe, A. M. Priegert, S. Wang, C. Schiller, S. Gerke and D. P. Gates, An Addition–Isomerization Mechanism for the Anionic Polymerization of MesP=CPh₂ and *m*-XylP=CPh₂, *Macromolecules*, 2018, **51**, 2621-2629.
2. J. Mahnke, A. Zanin, W.-W. du Mont, F. Ruthe and P. G. Jones, The New P-Phosphanylphosphaalkene 1-Bis(trimethylsilyl)methylidene-2,2-diisopropyldiphosphane: First Reactions at its P=C and P-P Bonds, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1998, **624**, 1447-1454.



Plazma niskotemperaturowa w preparatyce nośnikowych układów elektrokatalitycznych

Paweł Stelmachowski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Kraków. e-mail: pawel.stelmachowski@uj.edu.pl

Reakcja anodowego wydzielania tlenu (oxygen evolution reaction, OER) jest procesem limitującym szybkość produkcji wodoru w elektrolizie wody. Intensywnie rozwijane elektrolizery z membraną anionoprzewodzącą (anion exchange membranę, AEM) łączą w sobie zalety układów z membraną protonoprzewodzącą i klasycznych elektrolizerów alkalicznych. Z katalitycznego punktu widzenia, opracowanie tanich elektrokatalizatorów dla OER ma kluczowe znaczenie dla ich zastosowania na dużą skalę. Podczas gdy dostępne i tanie metale przejściowe, takie jak żelazo, kobalt i nikiel, pozwalają na osiągnięcie zadowalającej aktywności elektrokatalitycznej, tlenki kobaltu są najbardziej stabilne w warunkach alkalicznych. Elektrokatalizatory do zastosowania w elektrolizerach AEM są często osadzane na nośnikach węglowych w celu zwiększenia ich kompatybilności z warstwą dyfuzyjną ogniwa i wydajności użytkowania. Aby poprawić oddziaływanie fazy aktywnej z nośnikiem stosuje się wstępne utlenianie materiału węglowego, często za pomocą stężonych roztworów kwasów. W celu poprawy aktywności katalitycznej fazy aktywnej stosuje się różne strategie, takie jak fosforyzacja, azotowanie lub domieszkowanie. Zarówno przygotowanie nośnika węglowego jak i modyfikację gotowego układu elektrokatalitycznego można zrealizować za pomocą niskotemperaturowej plazmy utleniającej.^{1,2,3} Zastosowanie plazmy przed depozycją fazy aktywnej umożliwia uzyskanie układu o wysokiej dyspersji. Ponadto, w prosty i szybki sposób można zwiększyć aktywność OER poprzez obróbkę plazmą tlenową gotowego kompozytowego katalizatora węglowo-kobaltowego. Efekt ten jest znacznie większy w przypadku materiałów z dobrze zdyspergowaną fazą kobaltową, niezależnie od ich początkowej aktywności.

Zastosowane postsyntetyczne utlenianie plazmowe pozwoliło na uzyskanie wysoce aktywnych elektrokatalizatorów o nadpotencjałach $340 \text{ mV}@10 \text{ mAcm}^{-2}$ dla obciążenia Co_3O_4 12% i $340 \text{ mV}@10 \text{ mAcm}^{-2}$ dla 8% Co_3O_4 , wyznaczonych w 3-elektrodowym układzie z elektrodą wirującą. Aktywacja plazmowa samego spinelu kobaltowego jest stosunkowo niewielka. Jednocześnie utlenianie samego nośnika węglowego znacznie poprawia jego reaktywność OER, ale przy ogólnej aktywności znacznie niższej niż w przypadku katalizatorów kobaltowo-węglowych. Utlenianie nośnika węglowego przed osadzeniem fazy aktywnej zwiększa dyspersję tlenku kobaltu, zwłaszcza gdy udział grup typu COO jest znaczny. Badania spektroskopii fotoelektronów wskazują, że zastosowane utlenianie plazmowe po syntezie modyfikuje grupy tlenowe na węglu, ale nie modyfikuje stanu kobaltu.

Podziękowanie: Prezentowane badania stanowią część projektu badawczego OPUS nr 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. M. Lofek, A. Ryłko, G. Grzybek, A. Ejsmont, T. Darvishzad, J. Goscianska, A. Kotarba, P. Stelmachowski, *Catalysis Today* 441 (2024) 114878
2. K. Kadela, G. Grzybek, A. Kotarba, P. Stelmachowski, *ACS Applied Materials & Interfaces* 16 (2024), 19771-19779A.
3. Ejsmont, T. Darvishzad, G. Słowik, P. Stelmachowski, J. Goscianska, A. Kotarba, P. Stelmachowski, *ACS Applied Materials & Interfaces* 15 (2023) 5148



Termometria luminescencyjna i jej potencjał biomedyczny

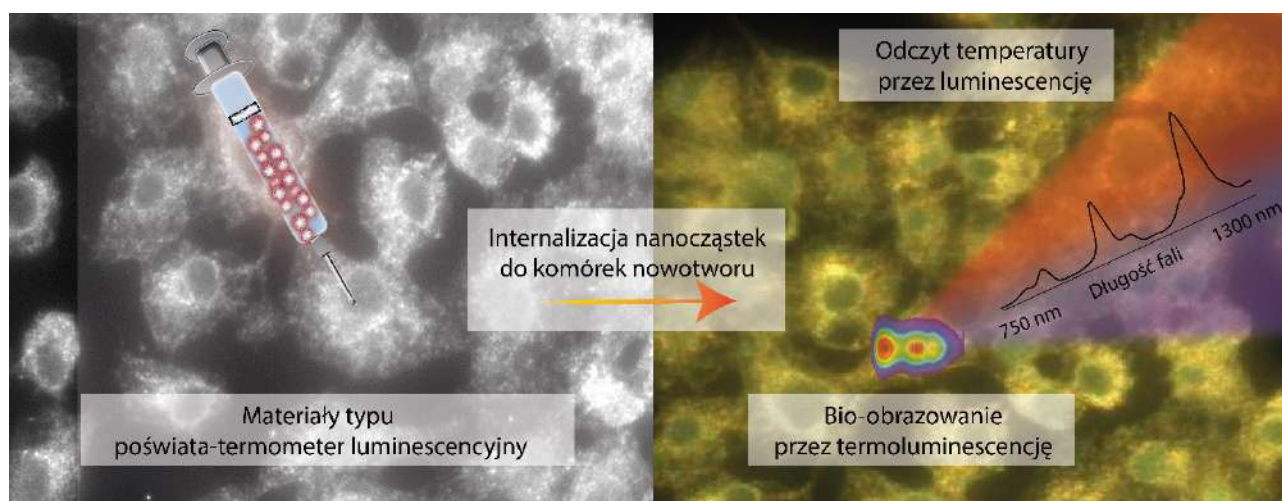
Justyna Zeler¹, Carlos D. S. Brites², Angel Millán³, Eugeniusz Zych¹, Luis D. Carlos²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, Polska. e-mail: justyna.zeler@uwr.edu.pl

²Phantom-g, CICECO-Aveiro Institute of Materials, Wydział Fizyki, Uniwersytet w Aveiro, Aveiro, Portugalia

³ICMA, Institute of Materials Science of Aragon, CSIC-Uniwersytet w Saragossa, Saragossa, Hiszpania

Nowotwory o niekontrolowanym wzroście i rozprzestrzenianiu się są jednymi z najbardziej niebezpiecznych i trudnych do leczenia chorób. Standardowe procedury leczenia, takie jak np. chemioterapia, radioterapia i chirurgia, bardzo obciążają organizm pacjenta i w istotnym stopniu niszczą również zdrowe komórki i tkanki. Aby zminimalizować skutki uboczne, często bardzo poważne, i skrócić okres rekonwalescencji, rozwijane są spersonalizowane terapie teranostyczne.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie materiałów luminescencyjnych służących do jednoczesnego bio-obrazowania oraz odczytu temperatury za pomocą luminescencji.

Termometria luminescencyjna to jeden z najszybciej rozwijających się obszarów badawczych w dziedzinie materiałów luminescencyjnych z szerokimi możliwościami aplikacyjnymi. Zaprezentujemy nowoczesne podejście do niewazyjnego obrazowania medycznego wykorzystującego materiały nanometryczne emitujące światło w tzw. oknie biologicznym, a dodatkowo spełniające rolę sensorów temperatury. Sensory luminescencyjne umożliwiają również pomiar termogenezy w poszczególnych komórkach, co stanowi niezwykle wyzwanie ze względu na złożoność środowiska biochemicznego oraz szybkie, choć niezbyt dobrze poznane mechanizmy wymiany ciepła w całej komórce [1-2].

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant OPUS nr 2023/49/B/ST5/04265.

1. Piñol et al., Real-time intracellular temperature imaging using lanthanide-bearing polymeric micelles. *Nanoletters*, 20, 2020, 6466- 6472
2. Y. Gu, R. Piñol, R. Moreno-Loshuertos, C. D. S. Brites, J. Zeler, A. Martínez, G. Maurin-Pasturel, P. Fernandez-Silva, J. Marco-Brualla, P. Téllez, R. Cases, R. N. Belsué, D. Bonvin, L. D. Carlos, A. Millán, *ACS Nano* 2023, 17, 6822-6832



Wybrane katalizatory i technologie selektywnej syntezy olefin

Piotr Michorczyk

*Katedra Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Politechnika Krakowska. Warszawska 24, 31-155 Kraków. e-mail: piotr.michorczyk@pk.edu.pl*

Małocząsteczkowe alkeny takie jak etylen, propylen i buteny (C_2 - C_4) stanowią podstawową bazę surowcową dla przemysłu chemicznego. Produkowane są w procesach pirolizy olefinowej i krakingu katalitycznego oraz w mniejszej skali w selektywnych technologiach, celowanych na produkcję konkretnego alkenu lub grupy alkenów, takich jak odwodornienia alkanów, metateza olefin czy konwersji metanolu (procesy MTO lub MTP). Skala produkcji wynosząca obecnie ok 400 mln ton na rok (C_2 - C_4) oraz stale rosnące zapotrzebowanie na małocząsteczkowe alkeny sprawiają, że od kilku dekad nie słabnie zainteresowanie nad usprawnieniem aktualnych technologii ich produkcji oraz opracowaniem nowych procesów opartych na alternatywnych surowcach.

Temat niniejszej prezentacji poświęcony jest prowadzonym w zespole badaniom nad selektywnymi technologiami produkcji małocząsteczkowych alkenów. W szczególności przedstawione zostaną wybrane osiągnięcia w zakresie procesów:

- Odwodornienia i utleniającego odwodornienia alkanów w obecności ditlenku węgla i tlenu.
- Utleniającego sprzężenia metanu w wyższe węglowodory (głównie etylen i etan).
- Niskotemperaturowej (temperatura zbliżona do pokojowej) metatezy olefinowej.

W chronologii czasowej, w części pierwszej, przedstawione zostaną osiągnięcia w zakresie badań procesu odwodornienia alkanów (C_2 - C_4) w obecności ditlenku węgla. Przedstawione zostanie grupa najlepszych tlenkowych katalizatorów, dla których aktywność katalityczną skorelowano z ich składem powierzchniowym. W przypadku katalizatorów na osnowie chromu zostanie pokazany związek pomiędzy ich redukowalnością, a aktywnością katalityczną w reakcji odwodornienia w obecności ditlenku węgla. Z kolei, w tematyce odwodornienia i utleniającego odwodornienia z tlenem uwaga zostanie skupiona na osiągnięciach związanych z syntezą wydajnych i selektywnych katalizatorów o uporządkowanej strukturze mezoporowatej wymuszonej użyciem techniki replikacji nanostrukturalnej. Przedstawione zostaną wyniki badań wskazujące na uniwersalność tej metody syntezy oraz wyższą w porównaniu z klasycznymi katalizatorami (o nie uporządkowanej strukturze porów) aktywnością katalityczną nanoreplik podyktowaną jednorodnym uporządkowaniem porów i rozwinięciem powierzchni kontaktu. W drugiej części zaprezentowane zostaną wyniki poświęcone opracowaniu serii nowych monolitycznych katalizatorów i kształtek z zastosowaniem druku 3D dla procesu utleniającego sprzężenia metanu w wyższe węglowodory. Zostaną wskazane wady i zalety metod wymuszenia uporządkowanie materiałów na poziomie mikrometrycznym metodą bezpośredniego i pośredniego druku 3D w technologii DLP i SLA. W trzeciej, ostatniej części, przedstawione zostaną osiągnięcia w zakresie metatezy alkenów. W szczególności uwaga zostanie skupiona na sposobie zwiększenia o jeden-dwa rzędy wielkości aktywności katalitycznej prostych układów katalitycznych tlenkowych (do poziomu katalizatorów na osnowie kompleksów metaloorganicznych) poprzez aktywację w strumieniu alkanów (C_1 - C_4).

Podziękowanie: Badania dotyczące procesu metatez olefin zostały sfinansowane z projektu przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki (2022/45/B/ST8/01798)



Wespól w zespół, by moc móg wzmóc, czyli współdziałanie centrów metalicznych

Agnieszka Drzewiecka-Matuszek¹, Katarzyna Samson¹, Małgorzata Smoliło-Utrata¹,
Agnieszka Kornas², Robert Kosydar¹, Michał Śliwa¹, Edyta Tabor², Kinga Mlekodaj²,
Stepan Sklenak², Jiri Dedecek², Dorota Rutkowska-Zbik¹

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska*

²*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the CAS, v. v. i., Dolejškova 2155/3,
182 23 Prague 8, Czech Republic
e-mail: dorota.rutkowska-zbik@ikifp.edu.pl*

Enzymy, naturalne katalizatory procesów chemicznych w organizmach żywych, zawierają zazwyczaj pojedyncze centra metaliczne. Znane są jednak i takie, w których dwa jony metali położone są na tyle blisko siebie, że możliwe jest ich współdziałanie w tej samej reakcji. Należą do nich np. monooksygenazy metanowe, które w centrach aktywnych posiadają dwa jony (Cu lub Fe). Modelowymi układami nieorganicznymi, naśladującymi działanie enzymów, są zeolity - glinokrzemiany, które dają możliwość kontrolowanego wprowadzania kationów metali w swoją strukturę.

Celem niniejszej pracy jest poznanie reaktywności centrów bimetalicznych (zawierających Fe, Mn, Co i Ni) wprowadzonych do matryc zeolitowych jako nieorganicznych analogów miejsc aktywnych występujących w enzymach.

Badania prowadzone są dwutorowo. Obliczenia w ramach Teorii Funkcjonałów Gęstości (DFT:PBE+D3/def2-TZVP, Turbomole) umożliwiają charakterystykę układów modelowych, natomiast testy katalityczne (prowadzone w gazowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem) pozwalają zmierzyć aktywność centrów bimetalicznych wprowadzonych do zeolitów w reakcjach selektywnego utleniania węglowodorów tlenem z powietrza.

Stwierdzono, że pary metali są zdolne do aktywacji O₂ i N₂O poprzez ich rozszczepienie. Skutkuje to tworzeniem wysoce aktywnych form tlenu (tzw. α-tlen, grupy okso), które następnie biorą udział w selektywnym utlenianiu metanu i propanu [1]. Najaktywniejszymi metalami okazały się żelazo i mangan. Kobalt i nikiel są zdecydowanie mniej aktywne.

Podziękowanie: Praca wykonana została w ramach projektu nr 2020/39/I/ST4/02559 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

1. A. Kornas, E. Tabor, D. K. Wierzbicki, J. E. Olszowka, R. Pilar, J. Dedecek, M. Sliwa, H. Jirglova, S. Sklenak, D. Rutkowska-Zbik, K. Mlekodaj, Appl. Catal. B: Environ. 2023, 336, 122915.



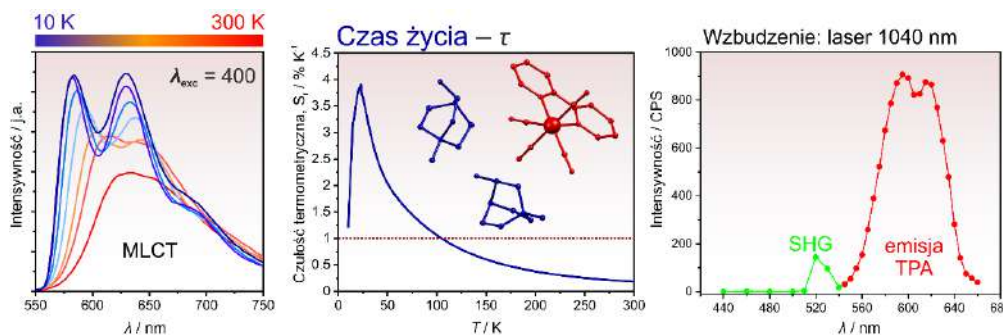
Sieci molekularne oparte na luminescencyjnych policyjanometalanach Ru(II) do zastosowań w termometrii optycznej

Robert Jankowski^a, Maryia Tamashuk^a, Junhao Wang^b, Szymon Chorazy^a

^aWydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska;

^bKatedra inżynierii materiałowej, Wydział Nauk Czystych i Stosowanych, Uniwersytet w Tsukubie, Tsukuba, Japonia; e-mail: robert14.jankowski@uj.edu.pl

Materiały, których emisja wykazuje czułość na czynniki zewnętrzne, takie jak obecność rozpuszczalnika, ciśnienie lub pole elektryczne, cieszą się obecnie szerokim zainteresowaniem w ramach chemii nowych materiałów. Szczególnie interesująca w tym aspekcie jest klasa związków, których właściwości emisyjne są silnie zależne od temperatury. Spośród nich można wyróżnić związki koordynacyjne na bazie kompleksów cyjanowych metali przejściowych oraz kompleksów lantanowców. Powyższe materiały mogą stanowić nie tylko potencjalną platformę wyjściową w konstrukcji czułych termometrów luminescencyjnych, ale także posiadać dodatkowe i atrakcyjne właściwości, takie jak zjawiska związane z chiralnością, m.in. generacja drugiej harmonicznej (SHG) lub kołowo spolaryzowana luminescencja (CPL). W ramach prezentowanych badań skupiamy się na silnie emisyjnych policyjanometalanach Ru(II) połączonych w obrębie krystalicznych faz stałych z kompleksami metali bloku f, a także organicznymi ligandami lub kationami. Właściwości optyczne wybranych kompleksów Ru(II) wykazują wyjątkową wrażliwość na czynniki zewnętrzne, co czyni je potencjalnymi molekularnymi blokami budulcowymi w konstrukcji czujników foto-luminescencyjnych. W niniejszej pracy prezentujemy przykłady emisyjnych sieci supramolekularnych opartych na jonach $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$ oraz kompleksach metali bloku f lub kationów polarnych, ze szczególnym naciskiem na związek zawierający powyższy anion połączony z chiralną pochodną chinuklidyny – $(3\text{OH-Me-abco})_2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$ (abco = 1-azabicyklo[2.2.2]oktanium; bpy = 2,2'-bipyrydyna). Wyżej wymieniony związek łączy w sobie silną i termoczułą emisję MLCT z aktywnością SHG i czerwoną emisją związaną z efektem absorpcji dwufotonowej (TPA, Rys. 1).



Rys. 1. Właściwości optyczne $(3\text{OH-Me-abco})_2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$: widma emisji zarejestrowane przy $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm (lewa strona); zależność temperaturowa czułości termometrycznej (Δ – czas życia emisji; środek); sygnał SHG oraz emisja związana z efektem absorpcji dwufotonowej (TPA) obserwowane podczas nasświetlania laserem $\lambda = 1040$ nm.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana ze środków Unii Europejskiej (ERC, LUMIFIELD, grant nr 101042112). Wyrażone poglądy i opinie są jednak wyłącznie poglądami i opiniami autora (autorów) i niekoniecznie odzwierciedlają poglądy i opinie Unii Europejskiej lub Europejskiej Rady ds. Badań Naukowych. Ani Unia Europejska, ani organ przyznający pomoc nie mogą ponosić za nie odpowiedzialności.

1. C.D.S. Brites, R. Marin, M. Suta, A.N.C. Neto, E. Ximendes, D. Jaque, L.D. Carlos, Adv. Mater. 2023, 35, 2302749.
2. J.J. Zakrzewski, M. Liberka, J. Wang, S. Chorazy, S. Ohkoshi, Chem. Rev. 2024, 124, 5930.
3. R. Jankowski, M. Wyczęsany, S. Chorazy, Chem. Commun. 2023, 59, 5961.
4. R. Jankowski, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, J. Wang, Y. Oki, S. Ohkoshi, S. Chorazy, B. Sieklucka, J. Mater. Chem. C 2021, 9, 10705.
5. M.D. Ward, Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 3128.



Aza-BODIPY i metaliczne kompleksy aza-dipirometenu – synteza, właściwości spektralne, elektrochemiczne oraz aktywność przeciwmikrobiologiczna

Michał Kryjewski¹, Aleksandra Pawska¹, Milena Kasprzak¹, Dawid Masełko¹, Barbara Wicher², Jacek Kujawski³, Jolanta Długaszewska⁴, Tomasz Rębiś⁵, Michał Kotkowiak⁶

¹Katedra i Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Rokietnicka 3; 60-806 Poznań; e-mail: mkryjewski@ump.edu.pl

²Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Rokietnicka 3; 60-806 Poznań

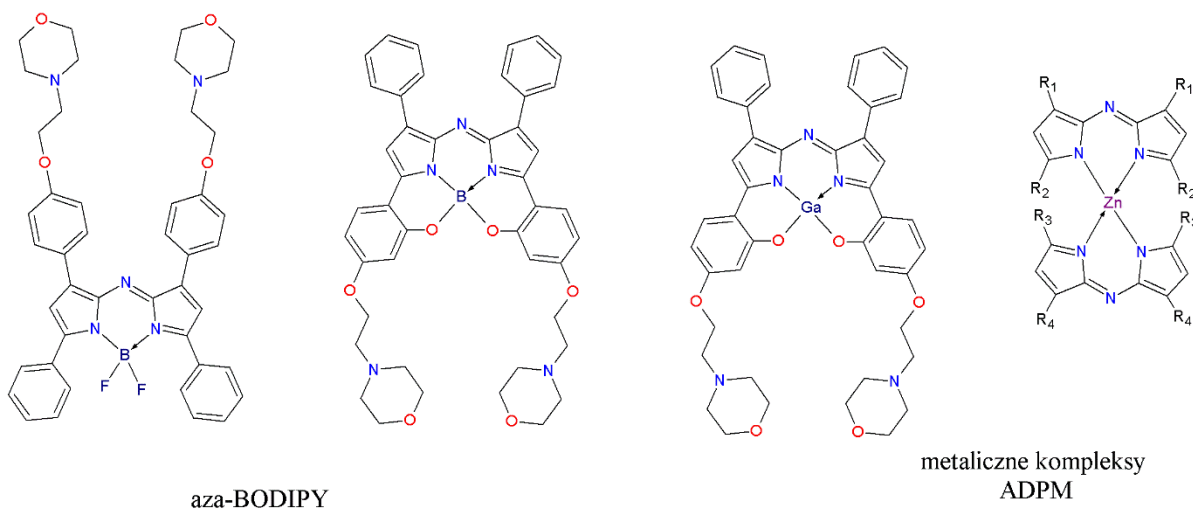
³Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Rokietnicka 3; 60-806 Poznań

⁴Katedra i Zakład Genetyki i Mikrobiologii Farmaceutycznej, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Rokietnicka 3; 60-806 Poznań

⁵Zakład Chemii Ogólnej i Analitycznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

⁶Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Aza-dipirometeny (ADPM) są grupą syntetycznych związków, charakteryzującą się silną absorpcją w obszarze światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Najczęściej badane są jako kompleksy z borem (aza-BODIPY) oraz z jonami metali. Z uwagi na właściwości optyczne, związki te rozważane są jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej [1].



Rys. 1. Struktury otrzymanych kompleksów ADPM.

Otrzymane szereg związków z grupy aza-BODIPY i metalicznych kompleksów ADPM (Rys. 1). Dla kompleksów boru i galu zawierających wiązania B-O i Ga-O, usztywniającą cząsteczkę zaobserwowano silne batochromowe przesunięcie pasm absorpcji, w porównaniu do związków zawierających grupę BF_2 . Wprowadzenie do struktury aza-BODIPY atomów bromu spowodowało obniżenie wydajności kwantowej fluorescencji i zwiększenie wydajności generowania tlenu singletowego. Opracowano syntezę heteroleptycznych kompleksów, zawierających dwa różne ugrupowania ADPM, poddano je studiom elektrochemicznym i spektralnym,

1. Z. Shi i wsp., Chem. Soc. Rev. 2020,49, 7533.



Modyfikowany zeolitowy katalizator do procesu NH_3 -SCR

Marek Inger¹, Magdalena Saramok², Katarzyna Antoniak-Jurak², Bogdan Samo Jeden¹,
Monika Motak¹

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, ²Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych
e-mail: inger@agh.edu.pl

W instalacji kwasu azotowego spełnienie norm emisji NO_x zgodnie z obowiązującymi przepisami możliwe jest poprzez zastosowanie efektywnych technologii oczyszczania gazów resztkowych. Zgodnie z wytycznymi BAT taką technologią jest selektywna katalityczna redukcja (SCR) [1].

W toku wspólnych prac w Łukasiewicz-INS i AGH opracowany został nowy katalizator do procesu NH_3 -SCR [2]. Przy opracowaniu formuły katalizatora założono użycie tanich, nietoksycznych surowców oraz prostotę i powtarzalność metody preparatyki. Aktywny katalizator otrzymano poprzez modyfikację naturalnego zeolitu – klinoptylolitu jonami żelaza. Wykonano skalowanie procesu wytwarzania katalizatora otrzymując partię pilotową katalizatora (ok. 20 kg) o pożądanym właściwościach, potwierdzonych pomiarami fizykochemicznymi katalizatora.

Badania aktywności katalizatora w skali laboratoryjnej wykazały jego wysoką aktywność w „oknie temperaturowym” przewidzianym dla instalacji kwasu azotowego.

Badania wykonane na uformowanym katalizatorze umożliwiły określenie wpływu oporów dyfuzji na przebieg katalitycznej selektywnej redukcji w warunkach zbliżonych do warunków panujących w instalacji przemysłowej.

Dla opracowanego katalizatora możliwe jest uzyskanie 95% redukcji emisji NO_x z instalacji kwasu azotowego przy jednoczesnym braku unosu amoniaku oraz braku generowania się niepożądanego produktu ubocznego N_2O .

Na podstawie uzyskanych wyników wykonano obliczenia symulacyjne i dobrano objętość reaktora przemysłowego, którego efektywność działania pozwala na spełnienie limitów emisji NO_x z instalacji kwasu azotowego.

Podziękowanie: Praca w AGH sfinansowana z Grantu AGH 16.16.210.476

1. Komisja Europejska. *Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom Oraz Kontrola, Dokument Referencyjny Dla :Najlepsze Dostepne Techniki Dla Przemyslu Wielkotonazowych Związków Nieorganicznych- Amoniak, Kwasów i Nawozów Sztucznych*; 2007.
2. M.Saramok, M. Inger, M. Ruszak, M.Wilk, K.Antoniak-Jurak, M. Motak, A.Szymaszek-Wawryca, B. Samo Jeden, M.Wilk, Zgłoszenie patentowe P.441039, 2022.



Spektroskopowe i mechanistyczne badania tworzenie reaktywnych form tlenu na powierzchniach tlenkowych

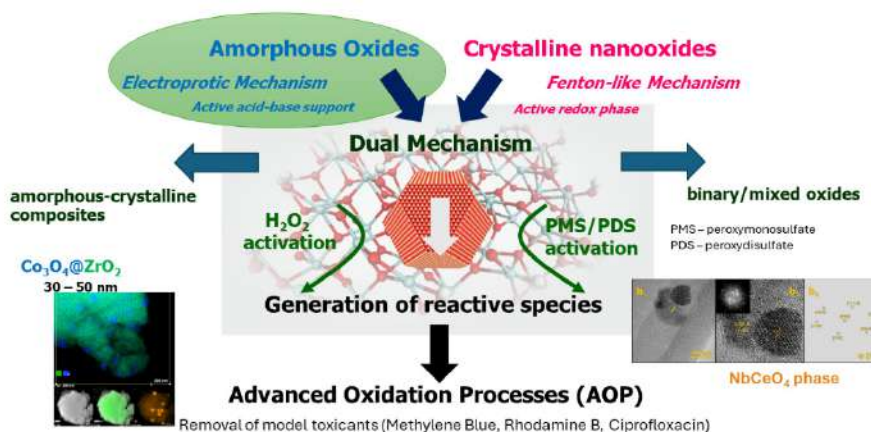
Kamila Sobańska¹, Łukasz Wolski², Piotr Pietrzyk¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: piotr.pietrzyk@uj.edu.pl

²Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Tworzenie reaktywnych form tlenu (ROS, reactive oxygen species) poprzez rozkład H_2O_2 jest katalizowane przez układy oparte na tlenkach metali przejściowych, ale również przez mniej konwencjonalne materiały o charakterze nieredoksywnym, takie jak tlenki amorficzne, które wykazują specyficzną aktywność elektroprotoczną w tym procesie. Materiały aktywne redoks wykazują typową reaktywność podobną do reakcji Fentona, podczas gdy w przypadku tlenków nieredoksywnych tworzenie ROS nie jest trywialne i obejmuje międzyfazowe reakcje połączonej wymiany protonów i elektronów [1]. Reaktywne formy tlenu mogą być wykorzystane do zaawansowanych procesów utleniania (AOP, advanced oxidation processes) ze względu na ich wysoką aktywność w nieselektywnym utlenianiu (Rys. 1). W pracy tej zbadano reaktywność wybranych jednofazowych krystalicznych i amorficznych tlenków, dwuskładnikowych krystaliczno-amorficznych kompozytów tych tlenków oraz powstałych tlenków mieszanych w generowaniu ROS i rodników siarczanowych. Szczególną uwagę zwrócono na wyjaśnienie mechanizmów reakcji tworzenia reaktywnych form i ich roli w degradacji modelowych zanieczyszczeń organicznych (barwników organicznych i antybiotyków).

ROS mogą być także tworzone na dyskretnych centrach aktywnych, którymi doskonałymi modelami są kationy w pozycjach wymiennych zeolitów. Należą do nich przykładowo centra cynkowe wiążące i aktywujące ditlen na drodze transferu elektronu. Aktywacja cząsteczek O_2 może obejmować procesy transferu elektronów lub energii. Ten pierwszy oznacza transformację redoks prowadzącą do powstania anionrodników ponadtlenkowy $O_2^{\cdot-}$ i odgrywa istotną rolę w katalizie, chemii środowiska i biochemii. Jako przykład tworzenia rodników ponadtlenkowych przedstawiony zostanie zeolit ZSM-5 cynkowy otrzymany na drodze naporowania atomów cynku i tworzenia jednowartościowych jonów Zn^+ .



Rys. 1. Schemat ideowy wykorzystania faz tlenkowych o aktywności elektroprotocznnej i Fentona do wykorzystania w zaawansowanych procesach utleniania.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana ze środków projektu NCN, Sonata Bis 7, 2017/26/E/ST4/00794.

1. K. Sobańska, P. Pietrzyk, Z. Sojka, ACS Catal. 2017, 7, 2935-2947.



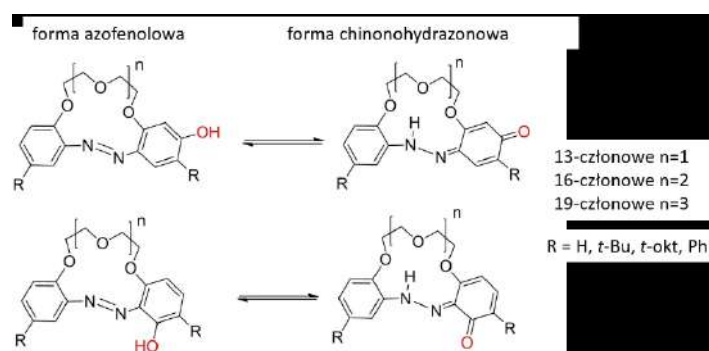
Hydroksyazobenzokorony: otrzymywanie i właściwości chromojonoforowe

Paulina Miklaszewska¹, Elżbieta Luboch¹, Patrycja Żelechowska¹, Ewa Wagner-Wysiecka^{1,2}

¹Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk;

²Centrum Materiałów Przyszłości, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: ewa.wagner-wysiecka@pg.edu.pl

Azobenzokorony i ich pochodne, mogą być otrzymywane na drodze różnych metod syntetycznych. Jedną z dróg, na której można otrzymać m.in. hydroksyazobenzokorony (Rys.1) są reakcje przegrupowania związków azoksymakrocyklicznych. W zależności od rodzaju substratu i warunków prowadzenia procesu otrzymuje się różne produkty, w tym makrocykliczne związki hydroksyazowe – hydroksyazobenzokorony. Wybrane pochodne tych związków badane są aktualnie jako chromojonofory, wykazujące czułość spektrofotometryczną oraz kolorymetryczną na obecność jonów glinu(III).



Rys. 1. Hydroksyazobenzokorony - ogólny schemat równowagi azofenolowo-chinonohydrazonej.

Wyselekcjonowane związki zastosowano jako chromojonofory w warstwach receptorowych czujników optycznych z zastosowaniem cyfrowej analizy barwy jako metody detekcji.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Politechnice Gdańskiej za finansowanie badań (SB 037137)

1. E. Luboch, E. Wagner-Wysiecka, Z. Poleska-Muchlado, V. Ch. Kravtsov, Tetrahedron 2005, 61, 10738.
2. E. Luboch, E. Wagner-Wysiecka, T. Rzymowski, Tetrahedron 2009, 65, 10671.
3. M. Szarmach, E. Wagner-Wysiecka, E. Luboch, Tetrahedron 2013, 69, 10893.
4. E. Wagner-Wysiecka, P. Szulc, E. Luboch, J. Chojnacki, K. Szwarc-Karabyka, N. Łukasik, M. Murawski, M. Kosno, ChemPlusChem 2020, 85, 2067.
5. E. Wagner-Wysiecka, P. Szulc, E. Luboch, J. Chojnacki, P. Sowiński, K. Szwarc-Karabyka, Molecules 2022, 27, e1835.
6. E. Wagner-Wysiecka, P. Szulc, E. Luboch, J. Chojnacki, D. Laskowska, P. Miklaszewska, P. Sowiński, ChemPlusChem 2023, 88, e202300175.



Ocena przeciwbakteryjnego potencjału kompleksów rutenu na różnych stopniach utlenienia z 2-(2'-pirydylo)benzimidazolem

Patrycja Rogala¹, Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka¹, Grzegorz Czerwonka²,
Sławomir Michałkiewicz¹, Maciej Hodorowicz³

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,
patrycja.rogala@ujk.edu.pl

²Instytut Biologii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,

³Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Rozwiązanie problemu ciągle wzrastającej oporności drobnoustrojów na stosowane antybiotyki jest jednym z najważniejszych wyzwań współczesnej chemii medycznej, ponieważ infekcje powodowane przez antybiotykooporne bakterie są jedną z najczęstszych przyczyn śmiertelności wśród ludzi. Warto podkreślić, że lekooporność a tym samym niepowodzenia w terapii zakażeń, związane są głównie z mechanizmem patogenności drobnoustrojów, jakim jest zdolność do tworzenia biofilmu. Generalnie szacuje się, że około 80% wszystkich infekcji bakteryjnych wiąże się ze zjawiskiem jego powstawania [1]. W świetle przedstawionych faktów, znalezienie skutecznego sposobu walki z patogennymi bakteriami, w tym tworzącymi biofilm, jest uzasadnione. Ostatnimi czasy, w tym zakresie szeroko są prowadzone badania nad wykorzystaniem kompleksów metali z ligandami o znaczeniu biologicznym. Obiecujące wyniki notuje się między innymi dla związków srebra, miedzi, cynku i rutenu [2].

W ramach naszych badań opracowaliśmy preparatykę kompleksów rutenu na różnych stopniach utlenienia z 2-(2'-pirydylo)benzimidazolem (L): $[(\eta^6-p\text{-cym})\text{Ru}^{\text{II}}\text{CIL}]\text{PF}_6$, $\text{mer-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})\text{L}]\cdot\text{L}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{HL})_2[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]\cdot 2\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]. Otrzymane połączenia koordynacyjne, zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii IR i UV-Vis, pomiaru podatności magnetycznej i badań elektrochemicznych. Strukturę krystaliczną kompleksów rutenu określono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Analiza rentgenostrukturalna monokryształów ujawniła, że ligand organiczny w kompleksach Ru(II) i Ru(III) związany jest przez atomy azotu pierścienia imidazolowego i pirydynowego. W przypadku kompleksu Ru(III/IV), ligand nie znajduje się w najbliższym otoczeniu jonu centralnego. Dla zsyntetyzowanych związków koordynacyjnych wykonano także testy, mające na celu oszacowanie działania przeciwbakteryjnego [4]. Aktywność bakteriostatyczną kompleksów określono względem wybranych szczepów bakteryjnych na podstawie wyznaczonych wartości minimalnych stężeń hamujących (MIC). Badania nad hamowaniem tworzenia biofilmów *P. aeruginosa* PAO1 (szczep laboratoryjny) i *P. aeruginosa* LES B58 (szczep kliniczny) przez związki rutenu przeprowadzono z wykorzystaniem metody barwienia fioletem krystalicznym i mikroskopii epifluorescencyjnej. Należy zaznaczyć, że szczep pałeczki ropy błękitnej uważany jest za jeden z najbardziej zjadliwych szczepów bakteryjnych, ze względu na szeroki wachlarz czynników warunkujących jego chorobotwórczość. Podjęto też próby określenia wpływu kompleksów rutenu z N,N-donorowym ligandem na zaburzenia procesu adhezji. Wszystkie wyniki porównano ze streptomycyną, stosowaną jako lek referencyjny. W oparciu o uzyskane dane można stwierdzić, że kompleksy posiadają aktywność przeciwbiofilmową wyższą niż ligand i porównywalną do antybiotyku, w stosunku do *P. aeruginosa* PAO1.

Biorąc pod uwagę znaczenie biofilmu w oporności drobnoustrojów na antybiotyki i środki dezynfekcyjne, kompleksy rutenu wydają się być obiecującymi kandydatami do opracowania nowych środków przeciwdrobnoustrojowych.

1. D. Davies, Nat. Rev. Drug Discov., 2003, 2, 114–122.
2. M. Claudel, J. V. Schwarte, K.M. Fromm, Chemistry, 2020, 2, 849–899.
3. A. Jabłońska-Wawrzycka, P. Rogala, S. Michałkiewicz, M. Hodorowicz, B. Barszcz, Dalton Trans., 2013, 42 6092–6101.
4. A. Jabłońska-Wawrzycka, P. Rogala, G. Czerwonka, K. Gałczyńska, M. Drabik, M. Dańczuk, Int. J. Mol. Sci., 2021, 22, 10113.

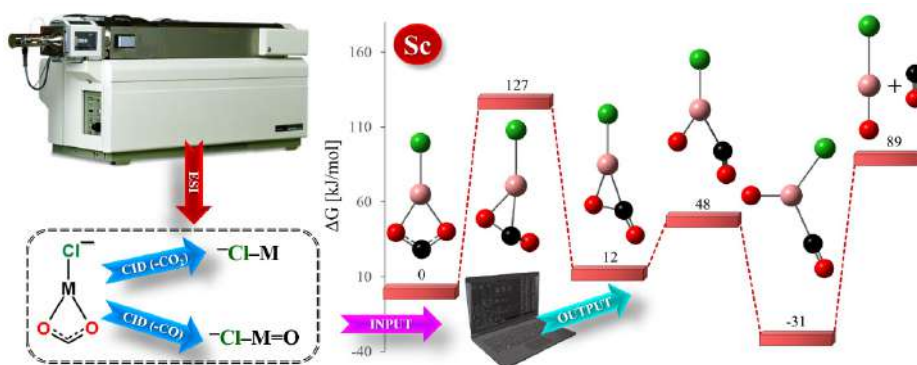


Dekarboksylacja i dekarbonylacja kompleksów dwutlenku węgla z udziałem metali przejściowych $[\text{Cl-Me-CO}_2]^-$ czwartego okresu (3d)

Karol Kułacz, Kacper Błaziak

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02–093 Warszawa;
e-mail: k.kulacz@chem.uw.edu.pl

Rozpoznanie nowych dróg aktywacji CO_2 umożliwiającej jego konwersję do stabilnych i powszechnie stosowanych chemikaliów jest ważnym zagadnieniem zarówno dla świata nauki, jak i przemysłu z punktu widzenia możliwości redukcji emisji CO_2 [1]. Aktywacja CO_2 wymaga wkładu elektronu, jednak ze względu na jego ujemne powinowactwo elektronowe niezbędny jest wpływ stabilizacyjnego czynnika zewnętrznego, takiego jak obecność rozpuszczalnika [2] lub atomowych ciał pomocniczych w postaci jonu metalu przejściowego [3]. Zaktywowany CO_2 poprzez pobieranie elektronów z otoczenia chemicznego, do których koordynuje może ulec dalszym przemianom chemicznym. Okazuje się, że kompleksy zawierające metale przejściowe nie tylko mogą wiązać CO_2 ograniczając w bilansie netto jego emisyjność, ale także neutralizować toksyczny CO. Celem wskazania okresowych trendów dotyczących właściwości wiążących CO_2 i CO przez kompleksy zawierające metale przejściowe czwartego okresu, wykonane zostały obszernie badania eksperymentalne i teoretyczne. Z przyczyn technicznych badania prowadzono w kontekście procesu odwrotnego do kompleksowania, tzn. procesu dekompozycji. Przeprowadzono komplementarną charakterystykę chemiczną kompleksów dwutlenku węgla z chlorkami metali przejściowych czwartego okresu ($[\text{ClM}(\text{CO}_2)]^-$). Pomiary prowadzono z wykorzystaniem technik spektrometrii mas w trybie jonów ujemnych, gdzie kontrolowanej kinetycznie fragmentacji poddawano jony ($[\text{ClM}(\text{CO}_2)]^-$), celem wyznaczenia energii związanej z oderwaniem: a) CO_2 (dekarboksylacja); b) CO (dekarbonylacja). Dane eksperymentalne wsparte były o rezultaty obliczeń kwantowo-mechanicznych, za pomocą których dokonano pełnego opisu mechanizmów i ścieżek reakcji procesu dekarbonylacji. W oparciu o uzyskane rezultaty ujawnione zostały kierunki projektowania przyszłych katalizatorów przeznaczonych do selektywnej neutralizacji CO_2 i CO.



Rys. 1. Procesy dekarbonylacji i dekarboksylacji w badaniach z wykorzystaniem spektrometrii mas i metod chemii obliczeniowej.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki SONATA 17 (2021/43/D/ST4/01679) i OPUS (2021/41/B/ST10/02748). Autorzy dziękują infrastrukturze obliczeniowej PLGrid (Centrum HPC: ACK Cyfronet AGH) za udostępnienie zaplecza komputerowego i wsparcie w ramach grantu obliczeniowego nr. PLG/2023/016771, a także Poznańskiemu Centrum Superkomputerowo-Sieciowemu (PCSS) za dostęp do wysoce wydajnych jednostek obliczeniowych i hojne zasoby CPU.

1. P. Sreejyothi and S.K. Mandal, Chem. Sci., 2020, 11, 10571–10593.
2. A. Stirling and I. Pápai, J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 50, 16854–16859.
3. K. Błaziak, D. Tzeli, S.S. Xantheas and E. Uggerud, Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20, 25495–25505.



Wpływ długości łańcucha alkiloaminowego wybranych pochodnych sulfonamidowych na ich właściwości fizykochemiczne oraz zdolność do wiązania z helisą DNA

Aleksandra Ciesielska, Sandra Brzeska, Mariusz Makowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska
e-mail: aleksandra.ciesielska@ug.edu.pl

Narastające problemy z lekoopornością oraz występowaniem chorób nowotworowych zostały określone jako zagrożenia dla zdrowia ludzkiego, mogące prowadzić do kryzysu w dziedzinie współczesnej medycyny. W związku z tym konieczne staje się poszukiwanie nowych leków o bardziej wszechstronnej aktywności biologicznej.

Jedną z powszechnie stosowanych grup farmaceutyków są sulfonamidy, charakteryzujące się szerokim spektrum działania przeciwbakteryjnego, obejmujące bakterie Gram-dodatnie (+), Gram-ujemne (-) oraz niektóre pierwotniaki. Te związki mogą być modyfikowane w celu zwiększenia ich aktywności biologicznej. Dodatkowo, dzięki obecności atomów donorowych, mogą wykazywać zdolność do tworzenia związków koordynacyjnych z istotnymi biologicznie jonami metali.

Przeprowadzone badania obejmowały syntezę wybranych pochodnych sulfonamidowych różniących się długością łańcucha alkiloaminowego oraz ich analizę fizykochemiczną.^{1,2} W tym celu określono ich profil elektrochemiczny, właściwości kwasowo-zasadowe oraz wyznaczono wartości stałej dysocjacji pK_a . Ponadto zbadano stałe trwałości związków koordynacyjnych z jonami Ru(III) i Rh(III), co pozwoliło na zdefiniowanie preferowanego układu przestrzennego utworzonych kompleksów. Przeprowadzono również badania oddziaływań pochodnych sulfonamidowych z helisą DNA z wykorzystaniem techniki switchSENSE.^{3,4} Dzięki temu określono powinowactwo analizowanych struktur do wybranej sekwencji dwuniciowego DNA, szybkość zachodzących procesów oraz wartości stałych asocjacji (K_A) i dysocjacji (K_D).

Podziękowanie: Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki OPUS nr UMO-2019/33/B/ST4/00031.

1. Ciesielska, A.; Gawrońska, M.; Makowski, M.; Ramotowska, S. *Polyhedron* **2022**, 221, 115868
2. Brzeski, J.; Ciesielska, A.; Makowski, M. *J. Phys. Chem. B* **2023**, 127, 6620–6627
3. Ramotowska, S.; Spisz, P.; Brzeski, J.; Ciesielska, A.; Makowski, M. *J. Phys. Chem. B* **2022**, 126, 7238–7251
4. Ciesielska, A.; Brzeski, J.; Zarzeczkańska, D.; Stasiuk, M.; Makowski, M.; Brzeska, S. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2024**, 124313



Oddziaływanie nitrokobalaminy (CblNO₂) z wybranymi reduktorami biologicznymi

Justyna Polaczek^a, Maria Oszajca^a, Rudi van Eldik^{b,c}, Grażyna Stochel^a

^aWydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

^bDepartment of Chemistry and Pharmacy, University of Erlangen-Nuremberg,
Egerlandstr. 1, 91058 Erlangen, Germany

^cWydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska
e-mail: justyna.polaczek@uj.edu.pl

Witamina B12 (kobalamina) oraz jej pochodne, to kompleksy zawierające jon kobaltu, charakteryzujące się znaczącą aktywnością biologiczną. Pochodne Witaminy B12 pełnią m.in. rolę koenzymów syntazy metioninowej (MTR) i mutazy metylomalonylo-CoA (MCM), a ponadto są ważnymi związkami modulującymi stres oksydacyjny. Na przestrzeni lat wykazano, że kobalaminy reagują z innymi biologicznie ważnymi cząsteczkami, takimi jak: tlenek azotu i innymi reaktywnymi formami azotu, kwasem askorbinowym (witamina C) czy tiolami. Przykładowo reakcja akwakobalaminy (CblOH₂) z kwasem askorbinowym prowadzi do utworzenia zredukowanej formy kobalaminy (Cbl(II)), natomiast w wyniku interakcji CblOH₂ z tiolami (m.in. L-glutationem czy L-cysteina) powstaje tiolokobalamina (CblSR), która wg. literatury charakteryzuje się właściwościami przeciwutleniającymi.

Prezentowane badania dotyczą reakcji pomiędzy jedną z pochodnych Witaminy B12-nitrokobalamina (CblNO₂) oraz wybranymi ważnymi biologicznie reduktorami: kwasem askorbinowym^{1,2} i tiolami (L-cysteina, N-acetylo-L-cysteina, L-homocysteina)³. Uzyskane wyniki wskazują, że środowisko reakcji determinuje produkt interakcji pomiędzy nitrokobalamina, a kwasem askorbinowym.^{1,2} W pH okołofizjologicznym obserwowana jest redukcja pochodnych kobalaminy do formy Cbl(II), natomiast w pH ok. 5 w wyniku kilkietapowego procesu jako produkt końcowy powstaje nitrozylkobalamina (CblNO). Badania nad reaktywnością różnych tioli w stosunku do nitrokobalaminy, pozwalają natomiast stwierdzić, że w pH ok. 6 następuje redukcja związanego z kobalamina jonu azotanowego(III) do formy NO⁻. Proponowany mechanizm reakcji zakłada transfer atomu tlenu (OAT, oxygen atom transfer) z jonu NO₂⁻ na cząteczkę tiolu z utworzeniem kwasu RS(O)H.³ Wszystkie przedstawione reakcje śledzono technikami spektroskopowymi i kinetycznymi, które pozwoliły na wyjaśnienie mechanizmów molekularnych obserwowanych procesów.

Podziękowanie: Niniejsze badania zostały sfinansowane ze środków projektu naukowego: OPUS 2019/35/B/ST4/04266 (Narodowe Centrum Nauki).

1. Polaczek J; Orzel Ł; Stochel G and R. van Eldik, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2018**, *23*, 377–383.
2. Polaczek J; Orzel Ł; Stochel G and R. van Eldik, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2015**, *20*, 1069–1078.
3. Polaczek J; Oszajca M and Stochel G *in prep.*



Wpływ dodatku potasu na właściwości katalityczne układu Co/CeO₂ w reformingu parowym etanolu

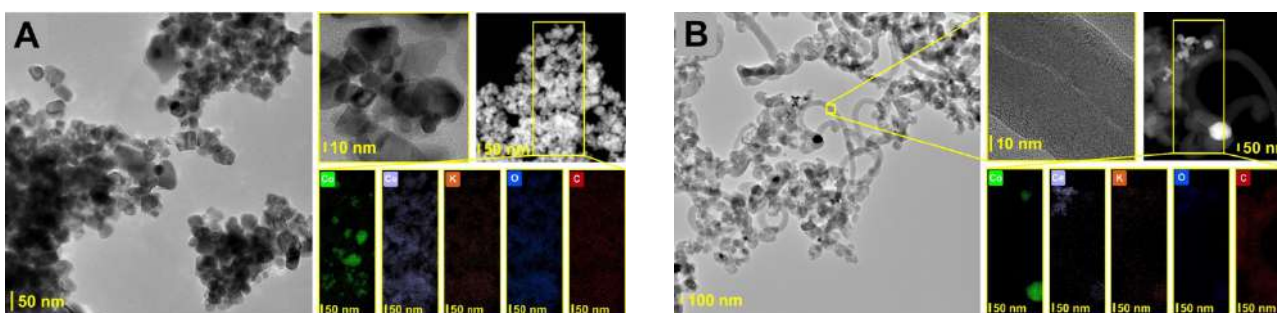
Magdalena Greluk¹, Marek Rotko¹, Grzegorz Słowik¹, Sylwia Turczyniak-Surdacka²,
Piotr Legutko², Gabriela Grzybek²

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3,
20-031 Lublin, Polska

²Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, ul. Żwirki i Wigury 101,
02-089 Warszawa, Polska

³Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: magdalena.greluk@mail.umcs.pl

Przedmiotem badań niniejszej pracy było poznanie i kompleksowy opis wpływu wprowadzenia potasu do prekursora i prekatalizatora na właściwości fizykochemiczne i katalityczne (aktywność, selektywność, stabilność) finalnego układu KCo/CeO₂ w reakcji reformingu parowego etanolu. Katalizatory otrzymano metodą impregnacji wysokopowierzchniowego nośnika CeO₂ (Aldrich) roztworem amoniakalnego kompleksu kobaltu. Uzyskany w ten sposób katalizator był dodatkowo impregnowany roztworem azotanu potasu. Podstawowe właściwości fizykochemiczne otrzymanych katalizatorów zbadano metodami adsorpcji/desorpcji azotu, XRF, XRD, TPR, XPS, SEM i TEM. Ponadto określono strukturę depozytów węglowych, powstałych na katalizatorach w wyniku reakcji konwersji etanolu z wodą, metodą spektroskopii Ramana oraz metodami SEM i TEM/STEM. Badania przydatności katalizatorów kobaltowych i niklowych w reakcji reformingu parowego etanolu przeprowadzono dla stosunku molowego EtOH/H₂O=12/1 oraz 4/1 w zakresie temperatur 420-540°C.



Rys. 1. Obraz TEM katalizatorów KCo/CeO₂ po reakcji reformingu parowego etanolu w temperaturze (A) 420°C oraz (B) 540°C dla stosunku molowego H₂O/EtOH=4/1.

Dodatek promotora potasowego poprawia selektywność katalizatora kobaltowego do dwóch głównych produktów reakcji, wodoru oraz ditlenku węgla. Optymalna temperatura pracy katalizatora KCo/CeO₂ w reakcji reformingu parowego etanolu dla stosunku molowego H₂O/EtOH=4/1 to 540°C. Katalizator Co/CeO₂ wymaga wyższej temperatury pracy do uzyskania całkowitego przereagowania etanolu i stabilnej pracy w ciągu badanych 21 godzin reakcji. Powodem dezaktywacji obu katalizatorów w warunkach reformingu parowego etanolu było powstawanie depozytu węglowego. Wraz ze wzrostem temperatury reakcji zmieniała się morfologia powstających węgli (Rys. 1). W temperaturze 420°C powstawał głównie depozyt otaczający, który pokrywając szczelnie krystality kobaltu czynił je niedostępnymi dla reagentów, co prowadziło do szybkiej dezaktywacji miejsc aktywnych na powierzchni katalizatorów kobaltowych. W temperaturze 540°C depozyt węglowy miał głównie charakter włóknisty, który nie blokował przebiegu reakcji, ale powodował nieodwracalne skutki ze względu na mechaniczne niszczenie katalizatora.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2021/43/D/ST4/03016 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.



Katalizatory miedziowo-żelazowe do reformingu parowego metanolu

Grzegorz Słowik, Magdalena Greluk, Marek Rotko

*Katedra Technologii Chemicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie*

Wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną, a jednocześnie wyczerpujące się zasoby kopalne, przyczynia się do zwiększenia zainteresowania pozyskiwaniem energii z alternatywnych i odnawialnych źródeł energii. Jednym z obiecujących paliw odnawialnych jest wodór, który poza najwyższą wartością energetyczną w przeliczeniu na jednostkę masy, spala się jedynie z wytworzeniem wody. Wodór uznawany jest za paliwo przyszłości. Jest to czyste źródło energii, które w przeciwieństwie do paliw kopalnych nie emituje CO₂, CO, SO₂, NO_x, cząstek stałych ani węglowodorów.

Coraz bardziej rygorystyczne przepisy dotyczące ochrony środowiska powodują, że rośnie zainteresowanie wykorzystaniem wodoru jako paliwa do ogniw paliwowych, gdzie przekształcany jest on w użyteczną energię elektryczną, którą można następnie wykorzystać w zastosowaniach stacjonarnych lub w pojazdach elektrycznych. Spośród wielu proponowanych metod produkcji wodoru, najpowszechniejszym i najbardziej efektywnym energetycznie procesem katalitycznym jest reforming parowy metanolu (SRM): $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. Podczas konwersji metanolu z parą wodną, w najkorzystniejszych warunkach procesu, z jednego mola metanolu można otrzymać aż trzy mole wodoru.

Produkcja wodoru w wyniku konwersji metanolu z parą wodną jest procesem wymagającym odpowiednio dobranego układu katalitycznego. Do najczęściej stosowanych katalizatorów w procesie reformingu parowego metanolu zalicza się głównie układy na bazie miedzi, a także metalach z grup 8-10 układu okresowego. Katalizatory miedziowe wykazują wysoką aktywność i selektywność w stosunku do wodoru w niskotemperaturowym SRM, a także stanowią tańszą alternatywę dla metali szlachetnych. Niemniej jednak, katalizatory na bazie miedzi mają właściwości piroforyczne i są dezaktywowane przez spiekanie termiczne. Jednym ze sposobów poprawy stabilności tych układów i obniżenia ich kosztów jest wprowadzenie do katalizatora drugiego lub większej liczby metali, zwykle z 8-10 grupy układu okresowego, które wykazują lepszą stabilność, dobrą selektywność do wodoru, lecz niższą konwersję metanolu w porównaniu do katalizatora miedziowego. Badania naukowe wykazały, że Fe może skutecznie poprawiającą stabilność cząstek Cu na powierzchni nośnika w procesie SRM. Obecność różnych form Fe w katalizatorze miedziowym może także poprawiać dyspersję miedzi, poprzez hamowanie spiekania jej, i w ten sposób zwiększyć aktywność katalizatora.

Celem tej pracy było określenie zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a katalitycznymi katalizatorów Cu-Fe/CeO₂ w procesie SRM. Katalizatory Cu modyfikowane Fe na nośniku CeO₂, przygotowane metodą impregnacji, poddano badaniom fizykochemicznym i katalitycznym w procesie reformingu parowego metanolu. Modyfikacja katalizatora miedziowego żelazem wpłynęła głównie na poprawę stabilności układu oraz ograniczenie produkcji niepożądanego CO w procesie SRM poprzez zwiększenie wydajności reakcji WGS. Ponadto, różne warunki obróbki katalizatorów Cu-Fe/CeO₂ przed procesem katalitycznym spowodowały różną aktywność tych układów w SRM, co mogło wynikać z odmiennych mechanizmów reakcji SRM związanych z różnymi formami metali aktywnych biorących udział w procesie.



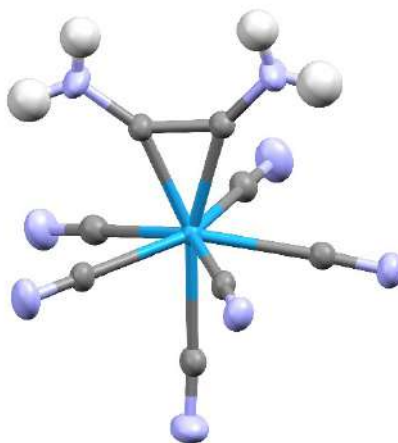
Cyjanowódor jako prekursor w syntezie kluczowych związków organicznych. Synteza diaminoacetyleny z ligandów w kompleksie wolframu.

Janusz Szklarzewicz, Maciej Hodorowicz, Anna Jurowska

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, 30-387 Kraków, Gronostajowa 2.
e-mail: janusz.szklarzewicz@uj.edu.pl

Cyjanowódor uznawany jest obecnie jako jedna z podstawowych cząsteczek, których reaktywność doprowadziła w konsekwencji do powstania życia na Ziemi. Polimeryzacja cyjanowodoru i jego reaktywność jest przedmiotem badań na wielu obiektach Układu Słonecznego, w tym np. Tytana, komet itp. Spolimeryzowany cyjanowódor, posiadający barwę od pomarańczowej do ciemnobrązowej odpowiedzialny jest za barwę wielu obiektów naszego układu (np. powierzchni komety Halley'a). Polimeryzacja HCN prowadzi do powstawania takich związków jak aminokwasy, diaminomaleonitry, poliaminocyjanometylen, proteiny itp. Powszechnie uznaje się, że aktywacja cyjanowodoru w przyrodzie wymaga obecności związków wolframu [1]. Choć polimeryzacja cyjanowodoru może zachodzić nawet wybuchowo, w rozcieńczonych rozworach jest dosyć trwałą cząsteczką.

Chemia koordynacyjna, badając od samych swoich początków kompleksy cyjanowe uznaje je za niezwykle trwałe związki. Tak trwałe, że stanowią nawet dodatki do żywności. Z drugiej strony wiadomo, że protonacja ligandów cyjanowych osłabia wiązanie metal-ligand, co może prowadzić do uwalniania HCN w odpowiednich, dosyć ekstremalnych warunkach. Również fotoliza może doprowadzić do uwalniania ligandów. Badając termiczny rozkład soli $(bpyH)_3(H_3O)[W(CN)_8] \cdot H_2O$ odkryto, że ligandy cyjanowe, w warunkach środowiska kwaśnego, łączą się tworząc nieznaną wcześniej cząsteczkę diaminoacetyleny, jak pokazano na Rys. 1.



Rys. 1. Struktura anionu $[W(CN)_6(daa)]^{2-}$. 30% elipsoidy prawdopodobieństwa.

Przedyskutowano właściwości uzyskanych związków, w tym ich strukturę oraz omówiono literaturowe metody syntezy pochodnych diaminoacetyleny.

1. M. Ruiz-Bermejo, J. L. de la Fuente, C. Pérez-Fernández, E. Mateo-Marti, *Processes*, 2021, 9, 597.
2. L. Hackl, L. Körner, M. Tamm, *Chem. Lett.* 2021, 50, 1428



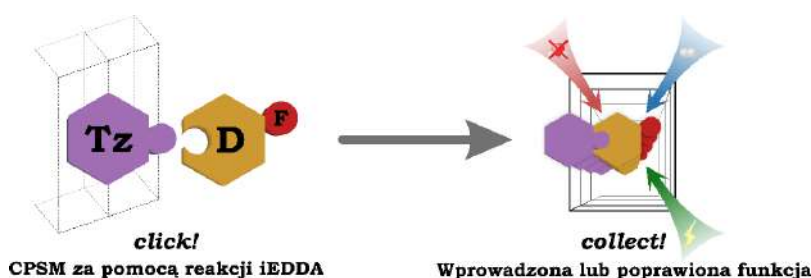
Click and collect: wszechstronna metoda kowalencyjnej funkcjonalizacji nowych tetrazynowych materiałów MOF

Damian Jędrzejowski, Michał Ryndak, Gabriela Kowacz, Dariusz Matoga

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland

Sieci metalo-organiczne (MOF) zyskały uznanie jako zaawansowane materiały przyszłości, ze względu na ich charakterystyczne właściwości, które umożliwiają wykorzystanie ich wewnętrznej porowatości i otoczenia chemicznego do różnych zastosowań. Zastosowania te obejmują między innymi magazynowanie i separację gazów, selektywną adsorpcję cząsteczek z różnych faz, katalizę wymagających reakcji chemicznych, pełnienie roli nośników biomolekuł. Możliwości te są jednak często ograniczone lub zablokowane przez limitowaną stabilność i możliwości syntetyczne.

Obiecującą strategią pozwalającą zaradzić tym ograniczeniom jest zastosowanie modyfikacji postsyntetycznej (PSM). Modelowa reakcja PSM jest selektywna, wydajna, nieodwracalna, uniwersalna, działa w łagodnych warunkach i zachowuje nienaruszoną strukturę MOF. Reakcja Dielsa-Aldera z odwrotnym zapotrzebowaniem elektronowym (iEDDA), szeroko stosowana w chemii bioortogonalnej i wyróżniona Nagrodą Nobla w 2022 r., jest przykładem takiej reakcji niemal pozbawionej wad.¹



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie postfunkcjonalizacji sieci metalo-organicznej za pomocą reakcji iEDDA na ligandzie tetrazynowym. Tz = s-tetrazyna, D = dienofil, F = grupa funkcyjna.

Pomimo znaczącego potencjału syntetycznego i aplikacyjnego, wykorzystanie reakcji iEDDA do postfunkcjonalizacji MOF-ów jest rzadko opisywane w literaturze. W prezentowanej pracy przedstawiona zostanie historia materiału JUK-20(Cd), w ramach której przeprowadziliśmy serię modyfikacji za pomocą dienofili o rosnącym rozmiarze, wpływając na stopniowe usztywnienie elastycznego szkieletu MOF.² W materiale JUK-20(Zn) wprowadziliśmy wolne grupy OH za pomocą dienofili o różnej długości, prowadząc do otrzymania elastycznego luminescencyjnego sensora wilgotności.³ Dodatkowo zostaną omówione nasze postępy w pracach nad nowymi platformami opartymi na tetrazynie, w tym UiO-68-TZDC,⁴ JUK-21,⁵ i JUK-74.⁶ Trwające badania koncentrują się na wprowadzeniu nowych funkcji, takich jak przewodnictwo protonowe, hydrofobowość, zwiększona zdolność sorpcji wodoru i lepsza wydajność w reakcjach fotokatalitycznych.

Podziękowanie: Badania były współfinansowane przez Ministerstwo Nauki (Diamentowy Grant 2019, D.J.) i Narodowe Centrum Nauki (PRELUDIUM 22, D.J. i OPUS 18, D.M.).

1. B.L. Oliveira, Z. Guo, G.J.L. Bernardes, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4895-4950
2. D. Jędrzejowski, M. Pander, W. Nitek, W. Bury, D. Matoga, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 7509-7517
3. D. Jędrzejowski, M. Ryndak, J.J. Zakrzewski, M. Hodorowicz, S. Chorazy, D. Matoga, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 25661-25670
4. M. Pander, D. Jędrzejowski, E. Stachura, O. Stani, D. Matoga, W. Bury, *Unpublished results*
5. D. Jędrzejowski, M. Ryndak, P. Kozyra, V. Bon, S. Kaskel, D. Matoga, *Unpublished results*
6. D. Jędrzejowski, G. Kowacz, D. Matoga, *Unpublished results*



Badanie oddziaływania wybranych połączeń koordynacyjnych Cd(II) z biomolekułą DNA

Paulina Nowicka, Mateusz Kowalik, Mariusz Makowski

*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska
e-mail: paulina.nowicka@phdstud.ug.edu.pl*

Stale rozprzestrzeniający się problem lekooporności i występowania nowotworów stanowią obecnie jedno z największych zagrożeń dla życia i zdrowia ludzi na całym świecie. Jak wskazuje literatura, dobrym kierunkiem poszukiwania nowych leków jest łączenie preparatów farmaceutycznych z jonami metali, w celu zwiększenia ich aktywności biologicznej.¹ W związku z tym poszukiwanie nowych metalofarmaceutyków skupia się często na projektowaniu związków koordynacyjnych z istotnymi biologicznie jonami metali. Celem badawczym takich układów może być m.in. helisa DNA. Oprócz wyznaczenia stałej wiązania istnieje coraz więcej dowodów na to, że istotne jest też określenie parametrów kinetycznych procesów asocjacji i dysocjacji.^{2,3} Daje to lepszy wgląd w zachodzące oddziaływanie w układzie cząsteczka–biomolekuła i może przyczynić się do odkrywania nowych potencjalnych farmaceutyków.

Obiektem badań były cztery pochodne imidazolowe tworzące nowe połączenia koordynacyjne z jonami Cd²⁺ różniące się anionami nieorganicznymi w sferze koordynacyjnej (Cl⁻, Br⁻, I⁻) oraz poza nią (PF₆⁻). Celem pracy było przeprowadzenie badań oddziaływania otrzymanych związków z helisą DNA z wykorzystaniem techniki switchSense, polegającej na pomiarze zmiany fluorescencji układu analit-DNA i na tej podstawie określeniu trwałości takiego adduktu. Umożliwiło to analizę wpływu temperatury na uzyskane w przepływie buforu parametry kinetyczne (szybkość asocjacji i dysocjacji) oraz na wartości stałej asocjacji i dysocjacji. Ponadto, dokonano oceny wpływu aktywności biologicznej na rodzaj występującego anionu w kompleksie.

Podziękowanie

Paulina Nowicka dziękuje za wsparcie finansowe z Programu Małych Grantów na Uniwersytecie Gdańskim – Ugrants start.

1. P. Spisz et al., *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22 (24), 13482
2. A.P. Ijzerman et al., *Trends Biochem. Sci.* 2019, 44, 861–871
3. S.R.J. Hoare et al., *Drug Discov. Today*, 2020, 25, 7–14



Tri-*tert*-butoksylanotiolany cynku(II) i kadmu(II) z metylo- i etylopirazyną – badania strukturalne i katalityczne

Bartosz Cieśla^a, Joanna Drzeżdżon^b, Łukasz Ponikiewski^a,
Dagmara Jacewicz^b, Agnieszka Pladzyk^a

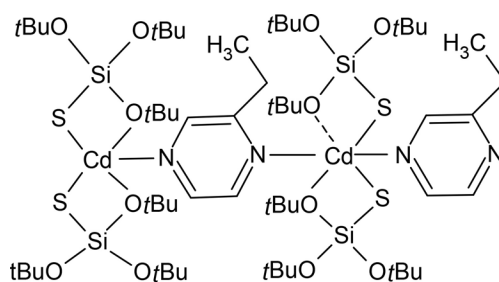
^aKatedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: s180816@student.pg.edu.pl

^bKatedra Technologii Środowiska, Wydział Chemiczny, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Poszukiwanie nowych prekursorów materiałów funkcjonalnych jest jednym z głównych nurtów badań współczesnej chemii koordynacyjnej.

Nasz zespół zajmuje się syntezą silanotiolanów metali bloku d z dodatkowymi ligandami N-donorowymi i określeniem ich struktury, a także właściwości spektroskopowych, magnetycznych, czy katalitycznych. [1-3]

W ramach tej części badań otrzymano cztery nowe tri-*tert*-butoksylanotiolany cynku(II) i kadmu(II) z metylo- i etylopirazyną (odpowiednio mepyz i etpyz): $[\text{Zn}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\mu\text{-mepyz})]$ (**1**), $[\text{Zn}\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2(\text{etpyz})]$ (**2**), $[\text{Cd}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\mu\text{-mepyz})]$ (**3**) i $[\text{Cd}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\text{etpyz})_2]$ (**4**) w postaci monokryształów, dla których wyznaczono struktury krystaliczne i właściwości spektralne w zakresie FTIR i UV-vis. Dodatkowo, właściwości katalityczne otrzymanych związków **1-4** badano w reakcjach oligomeryzacji wybranych olefin.



Rys. 1. Schemat struktury $[\text{Cd}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\text{etpyz})_2]$ (**4**).

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków finansowych projektu RADIUM (8/2023/IDUB/III.1/Ra) oraz SILLICIUM (DEC-2/2021/IDUB/V.6/Si) program „Inicjatywa doskonałości – uczelnia badawcza” (IDUB)

1. Kowalkowska-Zedler *et al.*, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2023, C79, 305-315.
2. Pladzyk *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 433, 213761.
3. Kowalkowska-Zedler *et al.*, *CrystEngComm*, 2017, 19(25), 3506-3518.



Badania mechanizmu s-nitrozacji z udziałem modelowych żelazo(III)-porfiryn

Konrad Kieca,^{1,2} Maria Oszajca,¹ Dorota Rutkowska-Żbik,³ Grażyna Stochel¹

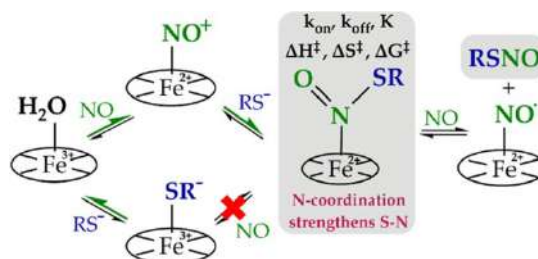
¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, 30-387 Kraków

²Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, 30-387 Kraków

³Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polska Akademia Nauk, 30-239 Kraków
e-mail: konrad.kieca@doctoral.uj.edu.pl.

Tlenek azotu(II) (NO) odgrywa kluczową rolę w wielu funkcjach biologicznych, w tym w regulacji ciśnienia krwi poprzez wazorelaksację, hamowaniu agregacji płytek krwi, neuro-przeżywalności oraz działaniach przeciwzapalnych.¹ Ze względu na bardzo krótki czas życia NO *in vivo*, natura wykształciła specyficzne mechanizmy regulacyjne umożliwiające magazynowanie NO m.in. w postaci stabilnych S-nitrozotoli. Proces S-nitrozacji, w którym NO przyłącza się do grupy tiolowej (-SH) tworząc S-nitrozotiol, stanowi jeden z kluczowych szlaków sygnalizacyjnych NO i zapewnia ochronę przed stresem oksydacyjnym. Zaburzenia procesu S-nitrozacji są związane z wieloma chorobami, takimi jak choroba Alzheimera, choroba Parkinsona, cukrzyca i nowotwory.^{2,3}

Niniejsze badania dotyczą analizy mechanizmu tworzenia S-nitrozotoli przez dwa modelowe, żelazo(III)-porfiryne kompleksy: MP-11 (N-acetylomikroperoksydazę-11)⁴ oraz TMPS (mezo-tetrakis(2,4,6-trimetylo-3-sulfonianofenylo)porfiryne). Wydajne tworzenie S-nitrozotoli w reakcji pomiędzy układem modelowym, tiolami o niskiej masie cząsteczkowej (takimi jak glutation, cysteina oraz N-acetylocysteina) oraz tlenkiem azotu w warunkach beztlenowych zostało potwierdzone za pomocą metody spektrofotometrycznej i elektrochemicznej. Badania kinetyczne i spektrofotometryczne pozwoliły na rozwikłanie mechanizmu reakcji dla badanych układów hemowych. W przypadku MP-11 wykazano, że reakcja zachodzi wyłącznie poprzez nukleofilowy atak tiolu na NO skoordynowany z żelazem hemowym prowadzący do wytworzenia przejściowego kompleksu z S-nitrozotiolem (Rys. 1). Z kolei reakcja S-nitrozacji, w której pośredniczy TMPS ma odmienny przebieg zdominowany przez atak NO na przejściowy kompleks (TMPS)NO-Fe-SR.



Rys. 1. Mechanizm powstawania S-nitrozotoli z udziałem MP-11.⁴

Podziękowanie: Badania realizowane w ramach grantu NCN numer 2016/23/D/ST4/00303 i 2019/35/B/ST4/04266.

1. Lehnert N., Kim E., Dong H. T., Harland J. B., Hunt A. P., Manickas E. C., Oakley K. M., Pham J., Reed G. C., Alfaro V. S., Chem Rev, 2021, 121, 14682–14905.
2. K. A. Broniowska, A. R. Diers, N. Hogg, Biochim Biophys Acta 2013, 1830, 3173.
3. Nagababu E., Free Radic Biol Med 2016, 101, 296–304.
4. Oszajca M., Jodłowska A., Rutkowska-Zbik D., Kieca K., Stochel G., Inorg Chem 2023, 62, 5630–5643.



The effect of the NbVO_x and TaVO_x synthesis procedure on the extractive catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene

K. Stawicka, J. Gajewska, M. Ziolek, M. Trejda

*Adam Mickiewicz University, Poznań, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614. Poznań,
e-mail: tmaciej@amu.edu.pl*

The mixed oxides of NbVO_x and TaVO_x were prepared, characterized, and applied as catalysts for extractive catalytic oxidative desulfurization (ECODS) of dibenzothiophene (DBT) in the presence of acetonitrile as a solvent. The obtained mixed oxides were synthesized with different vanadium sources: ammonium metavanadate and vanadium(IV)-oxy acetylacetonate, which had an influence on the acidic/basic properties and the concentration of oxygen vacancies in the catalysts. The texture and surface properties of the materials obtained were examined by low temperature nitrogen adsorption/desorption, XRD, XPS and UV-vis, while their catalytic activity was examined by dehydration and dehydrogenation of 2-propanol and ECODS. A better activity in DBT removal from the oil phase was reached for mixed oxides synthesized from ammonium metavanadate source and allowed obtaining ca. 90% conversion of DBT within 90 minutes at 60°C. The best efficiency in DBT removal for was correlated with high acidity and concentration of oxygen vacancies, as well as with the presence of vanadium peroxo ligands on its surface.

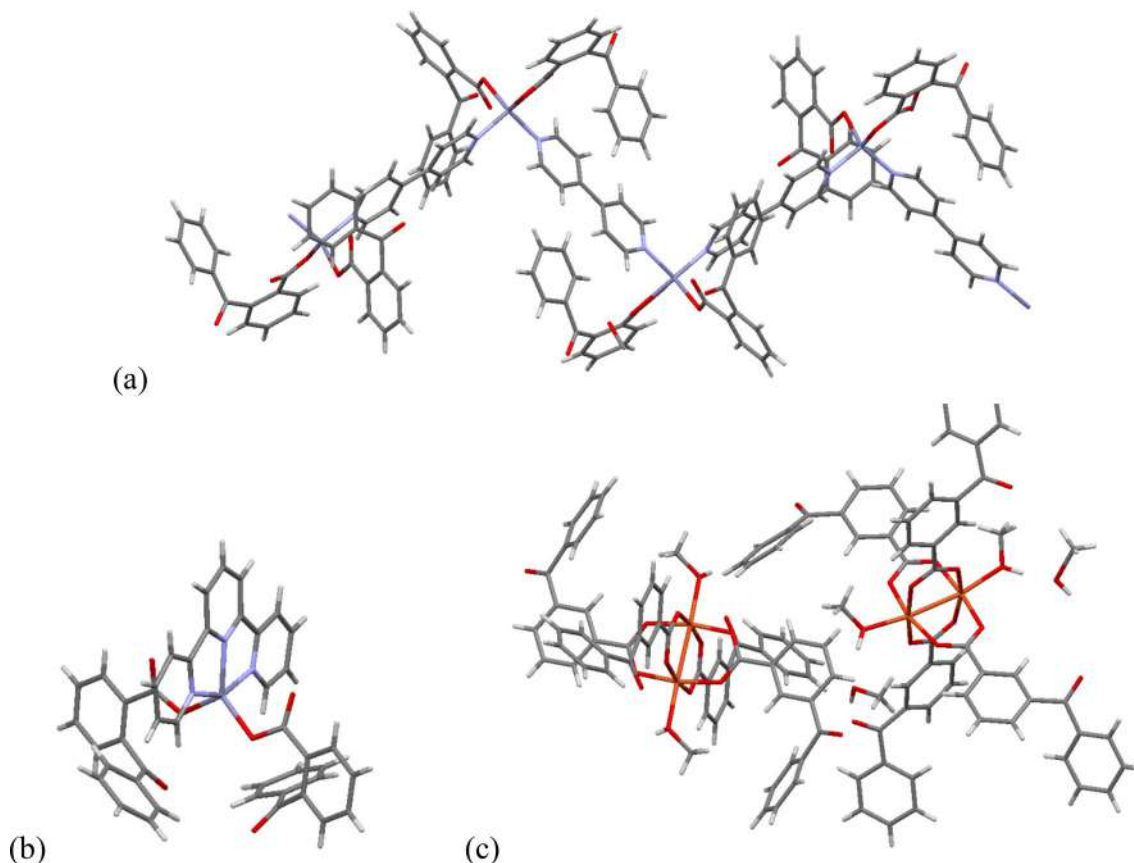


Kompleksy jonów metali d-elektronowych z kwasami benzoilbenzoesowymi. Synteza i charakterystyka spektroskopowa

Klaudia Olenderczyk, Maciej Kubicki, Renata Jastrząb, Zbigniew Hnatejko

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
e-mail: zbychuh@amu.edu.pl*

Zsyntezowano nowe homo- i heteroligandowe kompleksy jonów Cu(II), Zn(II) i Mn(II) z kwasami benzoilbenzoesowymi. Rolę drugiego liganda pełniły związki heterocykliczne – pochodne pirydyny - 1,10-fenantrolina, 4,4'-bipirydyna, 2,2':6',2''-terpirydna czy 2,4,6-tri(2-pirydylo)-1,3,5-triazyna. W syntezie, oprócz tradycyjnej metody, zastosowano metodę hydrotermalną. Otrzymane kompleksy zostały scharakteryzowane spektroskopowo, wykorzystując spektroskopię w podczerwieni, emisyjną a także technikę elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Obserwowane wzmocnienie emisji w układach podwójnych związane było z obecnością drugiego liganda. Dzięki analizie rentgenowskiej ustalono dokładne struktury 6 zsyntezowanych związków. Wykonane badania termogravimetryczne pozwoliły określić stabilność termiczną wybranych kompleksów.



Rys. 1. Struktury kompleksów Zn(II) (a, b) i Cu(II) (c) z badanymi ligandami.



Spektroskopia 2D COS VIS-NIR-MIR w transformacji cząsteczek uwieczonych w kanałach w zeolitów

Karolina A. Tarach¹, Julia Sobalska¹, Olena Tynkevych¹, Agnieszka Held², Kinga Góra-Marek¹

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.*

e-mail: agnieszka.waclaw@amu.edu.pl

Badania z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii IR pozwalają na detekcję wysoce reaktywnych form przejściowych, których reaktywność jest niezwykle ważna dla szczegółowego zrozumienia ścieżki reakcji. Wykorzystanie techniki szybkiego skanowania (*rapid-scan*), umożliwiającej rejestrację widm w czasie kilkudziesięciu milisekund, daje sposobność monitorowania procesów dyfuzji, adsorpcji jak i reakcji powierzchniowych, a wszystko to w odpowiedniej domenie czasu i w warunkach wymaganych dla trybu *operando*. Spektroskopia *operando* jest więc skutecznym narzędziem, które integruje zmiany stanu powierzchni katalizatora (monitorowane jako zmiany w widmach UV-Vis-IR) z jego aktywnością i selektywnością w celu określenia ścieżki procesu katalitycznego w warunkach jak najbliższych warunkom procesu przemysłowego. Analiza obszernych danych spektralnych, które są akumulowane podczas pomiaru *rapid-scan* IR w warunkach wysokiej temperatury i przepływu, nie jest jednak trywialna bowiem uzyskane widma często posiadają złożony charakter a pasma charakteryzują się niewielką intensywnością. Wykorzystanie dwuwymiarowej analizy korelacyjnej w analizie danych spektroskopowych umożliwia identyfikację produktów pośrednich a także kolejności, w jakiej pojawiają się one na powierzchni katalizatora. Badania takie są szczególnie przydatne w badaniach transformacji małych cząsteczek, w szczególności węglowodorów i ich pochodnych, zaadsorbowanych w kanałach zeolitu (*confinement effect*). Nasze badania skupiają się przede wszystkim na badaniu dyfuzji i adsorpcji cząsteczek biorących udział w procesie utleniania metanu: metanu, metanolu, dwutlenku węgla i kwasu octowego. Wykorzystując wspomniane powyżej narzędzia dokładnie zbadano funkcje ketenu i jego pochodnych, takich jak jon acyliowy i powierzchniowy acetyl, w odniesieniu do bezpośredniego sprzęgania wiązań C-C podczas reakcji karbonylowania metanolu a także aby zdefiniowano różne ścieżki transformacji metanu i CO₂ przy wykorzystaniu, jako katalizatorów, zeolitów ze ściśle określonej aranżacji atomów glinu w szkielecie.

Podziękowanie: Praca została zrealizowana przy wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 24+LAP nr 2022/47/I/ST4/00607.



Zastosowanie funkcjonalizowanych wermikulitów jako katalizatorów
w reakcji selektywnej redukcji NO amoniakiem

Bogdan Samojedem¹, Monika Motak¹

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw
e-mail: bsamo1@agh.edu.pl

Tlenki azotu (NO_x), będące głównymi zanieczyszczeniami pochodzącymi ze spalania paliw kopalnych, przyczyniają się do powstawania kwaśnych deszczy oraz smogu. Redukcja emisji NO_x jest kluczowym problemem ochrony środowiska, regulowanym przez krajowe i unijne akty prawne, w tym Dyrektywę UE 2010/75/UE. Najczęściej stosowanym katalizatorem przemysłowym w procesie selektywnej redukcji katalitycznej (SCR) jest V₂O₅-TiO₂, który działa efektywnie w wąskim zakresie temperatur (300-400 °C). Jednakże, w wyższych temperaturach dochodzi do ubocznej reakcji utleniania amoniaku, co obniża wydajność reakcji SCR i zwiększa produkcję N₂O, gazu cieplarnianego. Z tego powodu istotne jest poszukiwanie nowych katalizatorów, które będą aktywne, selektywne i stabilne w szerokim zakresie temperatur [1, 2].

Minerały glinokrzemianowe, takie jak wermikulity, są łatwo dostępne i tanie, a często zalegają na hałdach jako materiał odpadowy. Ich odpowiednia modyfikacja może przekształcić je w wartościowe materiały do zastosowań w adsorpcji i katalizie. W niniejszej pracy przebadano wermikulity modyfikowane miedzią i żelazem jako katalizatory w reakcji SCR-NH₃. Wyniki badań wykazały, że katalizatory modyfikowane żelazem osiągają wyższe stopnie konwersji NO w porównaniu do katalizatorów modyfikowanych miedzią. Natomiast ilość produkowanego N₂O była znacznie mniejsza w przypadku katalizatorów modyfikowanych miedzią. Charakterystyka katalizatorów obejmowała metody FTIR, XRD, TPD-NH₃ oraz badania teksturalne.

Podziękowanie: Praca sfinansowana z Grantu AGH 16.16.210.476

1. Chmielarz, L., Kowalczyk, A., Michalik, M., Dudek, B., Piwowarska, Z., & Matusiewicz, A. 2010. Applied Clay Science, 49(3), 156–162.
2. Grzybek, T., Klinik, J., & Samojedem, B. 2007. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 23(3/3), 133–142.



Modyfikowane materiały dendrytyczne jako katalizatory syntezy solketalu z odpadowej gliceryny

Jolanta Kowalska-Kuś, Agnieszka Held, Krystyna Nowińska

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: jolakow@amu.edu.pl*

Produkcja biodiesla oparta na reakcji transestryfikacji olejów roślinnych oraz tłuszczów zwierzęcych alkoholem metylowym prowadzi do otrzymywania nie tylko oczekiwanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), ale również do utworzenia odpadowej fazy glicerynowej, zawierającej znaczną ilość gliceryny. Perspektywa ograniczonego dostępu do paliw kopalnych stymuluje wysoki poziom produkcji biodiesla wraz z odpowiadającą tej produkcji ilością gliceryny. Zagospodarowanie gliceryny ma wpływ na cenę biodiesla. Gliceryna stanowi surowiec dla wytwarzania wielu użytecznych produktów. Jednym z nich jest solketal, który znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (farmaceutycznym, kosmetycznym, jak również w przemyśle chemicznym). Ponadto solketal stanowi ważny dodatek do paliw. Synteza solketalu jest procesem katalitycznym i zachodzi w obecności katalizatorów kwasowych zarówno homogenicznych jak i heterogenicznych. Badania przydatności w badanej reakcji szeregu katalizatorów heterogenicznych wykazały, że istotnym parametrem wpływającym na aktywność i stabilność stałych katalizatorów jest ich struktura porowata. Szerokie pory ułatwiają przemieszczanie się reagentów i produktów, minimalizując skłonność do zatykania porów lub osadzania się, co w konsekwencji pozwala na uzyskanie wysokiej i stabilnej aktywności.

W prowadzonych badaniach, w roli katalizatorów reakcji acetalizacji gliceryny do solketalu zastosowano szerokoporowate, krzemionkowe materiały dendrytyczne (DMNS) modyfikowane kationami glinu (Al-DMNS) oraz żelaza (Fe-DMNS) wprowadzanymi w trakcie syntezy. Badane układy katalityczne były charakteryzowane z użyciem standardowych metod fizykochemicznych (wielkość powierzchni, średnica porów (FT-IR, TPD-NH₃, SEM, TEM). Materiały te charakteryzowały się znaczną szerokością porów (10 – 15 nm) oraz zróżnicowaną kwasowością (250 – 1200 μmol/g). Najwyższą i stabilną aktywność w reakcji syntezy solketalu wykazywały materiały zawierające jony glinowe, natomiast aktywność próbek modyfikowanych jonami żelaza była zdecydowanie niższa. Analiza pomiarów SEM (skanningowa mikroskopia elektronowa) oraz TEM (transmisyjna mikroskopia elektronowa) potwierdziły, że syntezowane materiały posiadają strukturę dendrytyczną.



Właściwości spektroskopowe i magnetyczne nowych funkcjonalnych materiałów molekularnych, skonstruowanych w oparciu o układy Ni(II)-Cr(III), Cu(II)-Cr(III)

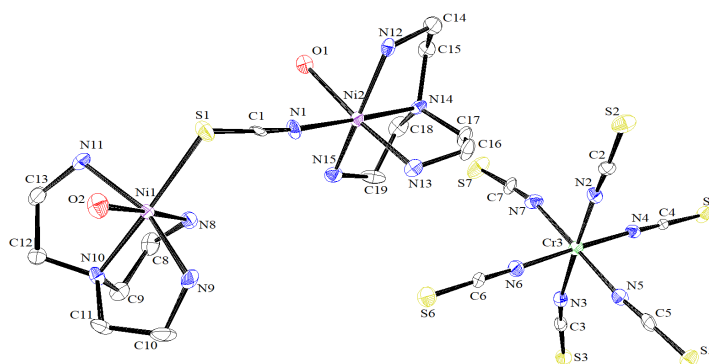
Joanna Wiśniewska¹, Natalia Tereba¹, Tadeusz Muzioł¹, Robert Podgajny², Alina Bieńko³

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: wisnia@umk.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Prace nad otrzymywaniem i zastosowaniem nowych materiałów molekularnych będących kompleksami wielordzeniowymi od lat budzą zainteresowanie ze względu na interesujące właściwości magnetyczne i możliwość ich zastosowania w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych i magnetycznych. Materiały molekularne tego typu mogą być również związkami wielofunkcyjnymi, np. magnesami łączącymi uporządkowanie magnetyczne z chiralnością, przewodnością, porowatością i innymi właściwościami. Jony tiocyjanianowe, z donorowymi atomami siarki i azotu, mogą odgrywać kluczową rolę w projektowaniu wielordzeniowych sprzężonych układów. Przy odpowiednim ułożeniu przestrzennym orbitali jonów metalu i liganda możliwe jest przenoszenie oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi. Oddziaływania te w sposób znaczący mogą wpływać na właściwości magnetyczne układu w porównaniu z niesprzężonymi, pojedynczymi jednostkami metalicznymi. Badania przeprowadzone w trakcie realizacji prezentowanej pracy zostały poświęcone syntezie i charakterystyce, m.in. strukturalnej oraz magnetycznej, nowych heterometalicznych materiałów molekularnych zawierających ligandy tiocyjanianowe. Otrzymane związki zostały oparte na blokach budulcowych: Ni(II)-Cr(III), Cu(II)-Cr(III). Wśród nich znalazły się następujące kompleksy: $\{[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})\}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (**1**), $\{[\text{Cu}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})\}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{trien})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ (**4**), $[\text{Cu}(\text{trien})][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ (**5**), gdzie tren = tris(2-aminoetylo)amina, trien = trietylenotetraamina. Dwa pierwsze związki zbudowane są z mostkowanych tiocyjanianami dimerów Ni(II)-Ni(II) (**1**) oraz Cu(II)-Cu(II) (**2**), w których jony Cr(III) pełnią rolę przeciwjonów. Związki te należą do obiecujących materiałów, wykazujących właściwości charakterystyczne dla wielocentrowych magnesów molekularnych. Przeprowadzone badania magnetyczne wykazały słabe oddziaływania antyferromagnetyczne między paramagnetycznymi jonami Ni(II)-Ni(II) (**1**) oraz Cu(II)-Cu(II) (**2**). Badania objęły również pomiary metodą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS dla wybranych krawędzi L metali 3d elektronowych (Cr, Ni, Cu) oraz krawędzi K azotu N i tlenu O, która umożliwia m.in. określenie stanu spinowego i stopnia utlenienia Ni, Cr, Cu oraz powiązanie tych informacji z innymi właściwościami nowych materiałów.



Rys. 1. Struktura związku $\{[\text{Ni}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu_{1,3}\text{-NCS})\}[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ z elipsoidami opisującymi drgania termiczne na poziomie prawdopodobieństwa 20%

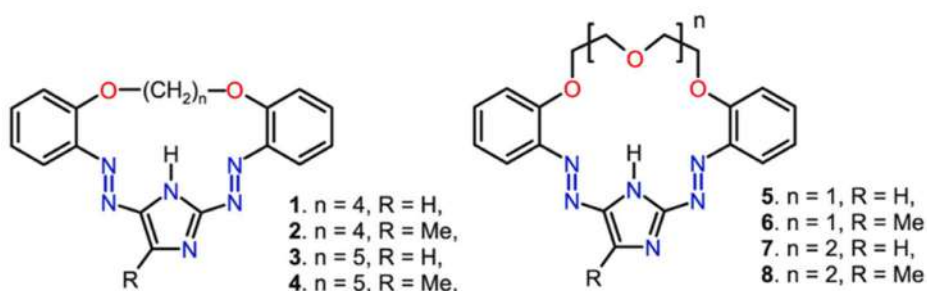


Makrocykliczne pochodne z resztą imidazolu – właściwości (chromo)jonoforowe

Radosław Pomećko¹, Ewa Wagner-Wysiecka^{1,2}

¹Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk; ²Centrum Materiałów Przyszłości, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: ewa.wagner-wysiecka@pg.edu.pl

Makrocykliczne pochodne imidazolu otrzymywane są z dobrymi wydajnościami na drodze sprzęgania bisamin z imidazolem lub jego pochodnymi. Te chromogeniczne związki zostały zbadane jako receptory jonów metali w roztworze (mieszanina rozpuszczalnik organiczny/woda) oraz unieruchomione w warstwach receptorowych czujników optycznych (detekcja spektrofotometryczna oraz cyfrowa analiza barwy). W przypadku ostatnich stwierdzono czułość materiałów receptorowych na jony ołowiu(II) oraz bizmutu(III).



Rys. 1. Makrocykliczne pochodne z resztą imidazolu.

Wyselekcjonowane związki badane są aktualnie jako jonofory w membranowych elektrodach jonoselektywnych o różnej konstrukcji.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Politechnice Gdańskiej za finansowanie badań (SB 037137)

1. E. Wagner-Wysiecka, E. Luboch, M. Kowalczyk, J.F. Biernat, *Tetrahedron* 2003, 59, 4415.
2. E. Wagner-Wysiecka, M. Jamrógiwicz, M.S. Fonari, J.F. Biernat, *Tetrahedron* 2007, 63, 4414.
3. B. Galiński, J. Chojnacki, K. Szwarz-Karabyka, A. Małkowski, D. Sopol, A. Zwolińska, E. Wagner-Wysiecka, *Dyes Pigm.* 2023, 219, e111610.
4. B. Galiński, E. Wagner-Wysiecka, *Sens. Actuat. B-Chem.* 2024, 399, e134798.
5. M. Urbanowicz, K. Sadowska, D. G. Pijanowska, R. Pomećko, M. Bocheńska, *Sensors* 2020, 20, e2817.
6. R. Pomećko, M. Jeszke, E. Luboch, *Sensors* 2021, 21, e4984.



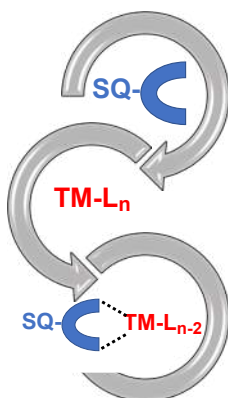
Synteza i właściwości koordynacyjne ligandów *N,N,N*-pincerowych z rdzeniem silseskwioxanowym

Monika Rzonsowska^a, Beata Dudziec^{a,b}

^aCentrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, Poznań

^bWydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań
e-mail: mrzons@amu.edu.pl

Silseskwioxany (SQs) i ich pochodne stanowią bardzo atrakcyjną, ze względu na swoje cechy i zastosowania, grupę nanometrycznych, hybrydowych układów nieorganiczno-organicznych. Wyróżniają się nietoksycznością, stabilnością termiczną i odpornością na utlenianie. Bardzo popularna metoda syntezy tej grupy związków opiera się na kondensacji alkoksy- lub chlorosilanów, a następnie ich modyfikacji za pomocą starannie dobranych reakcji np. katalitycznych, cechujących się wysokimi selektywnościami i wydajnościami.[1]



Silseskwioxany, dzięki swojej hybrydowej naturze, są wykorzystywane w różnych dziedzinach chemii, od nauk materiałowych po medycynę. Ponadto, wykazano także, że te posiadające w swojej strukturze grupy organiczne z heteroatomami, stanowią efektywne ligandy w chemii koordynacyjnej.[2,3,4]

W oparciu o udokumentowane doświadczenie naszej grupy badawczej, zarówno w syntezie rozmaitych pochodnych SQs, jak i w chemii metaloorganicznej, opracowaliśmy ścieżkę syntezy umożliwiającą uzyskanie funkcjonalizowanych silseskwioxanów zawierającymi atomy *N,N* lub *N,S*, które mogą działać jako potencjalne ligandy do koordynacji jonów metali.[5]

Niniejszy komunikat zawiera wybrane wyniki prac związane ze syntezą funkcjonalizowanych silseskwioxanów typu kubicznego T_8 i double-decker posiadających ugrupowania *N,N,N*-pincerowe oraz ich zastosowania do koordynacji jonów metali przejściowych.[6]

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki – projekt OPUS UMO-2021/41/B/ST5/02028

1. H. Zhou, Q. Yea, J. Xu, Mater. Chem. Front. 2017,1, 212-230.
2. C. Calabrese, C. Aprile, M. Gruttadauria, F. Giacalone Catal. Sci. Technol. 2020, 10, 7415–7447.
3. M. Janeta, T. Lis, S. Szafert Chem. Eur. J. 2020, 26, 13686 – 13697.
4. V. Ervithayasuporn, X. Wang, Y. Kawakami Chem. Commun., 2009, 60, 5130–5132.
5. M. Rzonsowska, K. Kozakiewicz, K. Mituła, J. Duszczak, M. Kubicki, B. Dudziec Molecules 2021, 26, 439-454.
6. M. Rzonsowska, A. Kaniewska, B. Dudziec (w przygotowaniu).



Analiza MCR-ALS wyników spektroskopowych badania procesu konwersji etanolu do wyższych węglowodorów na katalizatorach zeolitowych

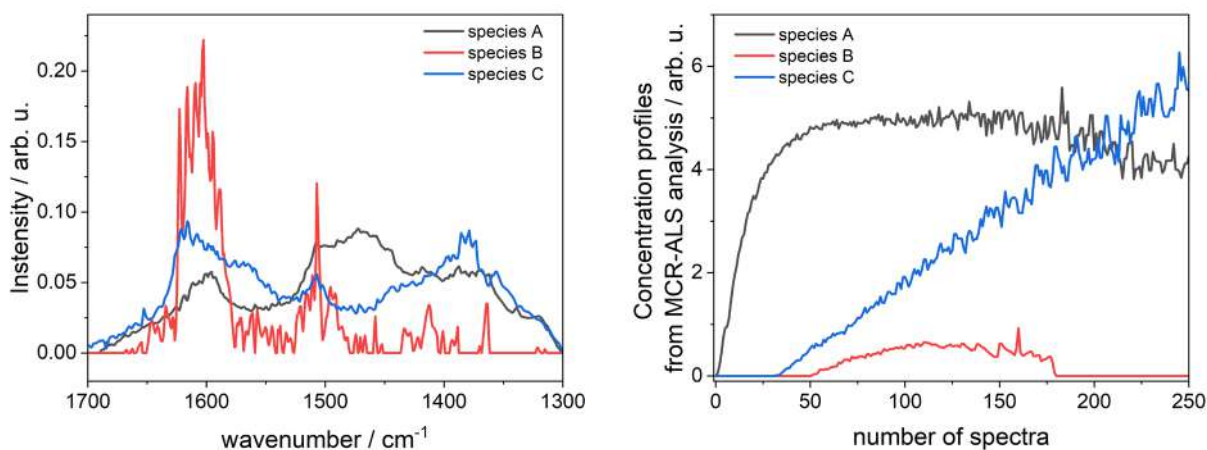
A. Kordek, K. A. Tarach, A. Walczyk, K. Góra-Marek

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: karolina.tarach@uj.edu.pl

Zeolity są powszechnie wykorzystywane jako katalizatory różnorodnych reakcji ze względu na ich stabilność termiczną, kształtoselektywność czy obecność centrów kwasowych o wysokiej mocy. Proces konwersji etanolu do olefin stanowi atrakcyjną i zrównoważoną ścieżkę produkcji użytecznych dla przemysłu związków o wysokiej wartości dodanej. W tym aspekcie zeolity o strukturze chabazytu znalazły szerokie zastosowanie jako wysoce aktywne i selektywne.

W kontekście identyfikacji produktów przejściowych reakcji transformacji etanolu do wyższych węglowodorów szczególnie istotne są badania spektroskopowe IR oraz UV-vis prowadzone w trybie *operando*. Obserwacja powierzchni katalizatora w warunkach możliwie zbliżonych do tych w jakich realnie on pracuje umożliwia lepsze zrozumienie obrazu spektroskopowego związków obecnych podczas reakcji katalitycznych oraz identyfikację powstających związków pośrednich. Jednak analiza widm spektroskopowych, rejestrowanych w warunkach reakcji, czyli w wysokiej temperaturze, w obecności wielu powstających produktów oraz przy postępującej dezaktywacji, jest bardzo utrudniona ze względu na skomplikowany i silnie nakładający się obraz spektroskopowych reagentów.

Dokładniejszą analizę wyników spektroskopowych można przeprowadzić przy użyciu algorytmów wielowymiarowej dekonwolucji krzywych – metodzie naprzemiennych najmniejszych kwadratów (MCR-ALS). Ta zaawansowana metoda służy do analizy sygnałów układów mieszanin w celu ich rozdzielenia na pojedyncze czyste składniki w wielowymiarowych zestawach danych, takich jak dane spektroskopowe. Pozwala to na analizę i interpretację danych, które zawierają nakładające się na siebie sygnały pochodzące od różnych składników chemicznych lub procesów. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano metodę MCR-ALS do analizy wyników spektroskopowych, otrzymanych podczas konwersji etanolu do wyższych węglowodorów na katalizatorach zeolitowych.



Rys. 1. Wyniki MCR-ALS widm FT-IR zarejestrowanych podczas konwersji etanolu na zeolicie SSZ-13.

Podziękowanie: Praca badawcza finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach Grantu nr 2023/49/B/ST4/02340.

1. A. de Juan, R. Tauler, *Anal. Chim. Acta*, 2021, 59-78, 1145
2. C. Ruckebusch, L. Blanchet, *Anal. Chim. Acta*, 2013, 28-36, 765



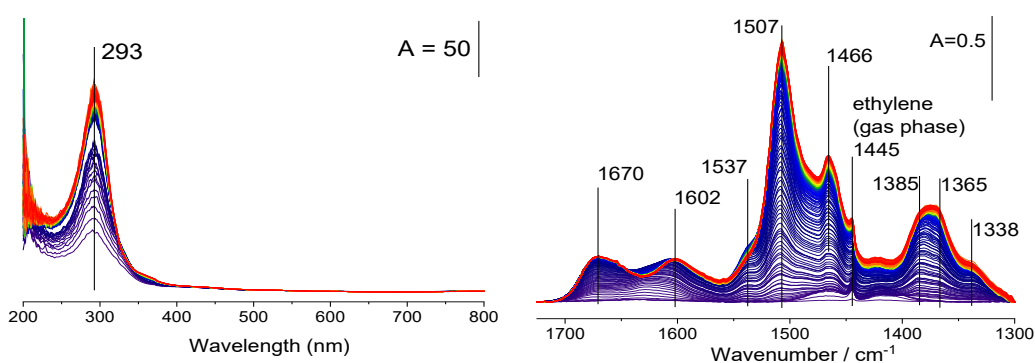
Centra redoks osadzone na zeolitach i ich wpływ na proces konwersji etylenu

K. Zawadziński, K. A. Tarach*, A. Walczyk, K. Góra-Marek

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
e-mail: *karolina.tarach@uj.edu.pl

Oligomeryzacja lekkich olefin jest bardzo obiecującą metodą wytwarzania strategicznych półproduktów dla wielu reakcji chemicznych. Szczególnie istotne jest określenie optymalnych warunków reakcji katalitycznej zapewniających najwyższą aktywność i selektywność. Niektóre metale, głównie z bloku d (nikiel lub srebro) wraz zeolitami jako nośnikami, posiadają unikalne właściwości czyniące je atrakcyjnymi katalizatorami w reakcjach oligomeryzacji etylenu lub propylenu. Specjacja centrów niklowych i ich właściwości redoksove decydują o aktywności tych centrów w reakcjach oligomeryzacji. Istotny wgląd we właściwości tych centrów dostarczają badania spektroskopowe UV-vis oraz IR prowadzone w trybie operadno, a zatem w warunkach możliwie zbliżonych do tych w których realnie pracuje katalizator.

Natura centrów redoskowych jest uzależniona od gęstości tetraedrów AlO_4^- (Si/Al) i ich organizacji w strukturze zeolitu. Ładunek dwuwartościowych kationów niklu wymaga kompensacji przez dwa blisko usytuowane tetraedry AlO_4^- . W przypadku gdy gęstość tetraedrów AlO_4^- jest zbyt mała (wysoka wartość Si/Al zeolitu) lub załadowanie nośnika niklem jest bardzo duże, akwakompleksy niklu ulegają hydrolizie a powstające związki o ładunku monododatnim są z łatwością stabilizowane przez ujemny ładunek szkieletu zeolitu. Proces ten ($\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$) można obserwować w trakcie aktywacji Ni-zeolitów w podwyższonych temperaturach, ponieważ atomy tlenu szkieletowego muszą zastępować cząsteczki wody w sferze koordynacyjnej niklu. Badania UV-vis prowadzone w przepływie azotu, tlenu oraz wodoru wykazały, że najlepsze właściwości redoksove posiada zeolit $\text{Ni}_{1,0}\text{ZSM-5}$, zawierający 1 wag. % Ni. Z kolei obserwacja reakcji oligomeryzacji etylenu z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR i UV-vis, wykazała, że głównymi produktami przejściowymi są kationy cyklopentenylowe reprezentowane przez pasma zlokalizowane przy 293 nm (UV-vis) i 1507 cm^{-1} (FT-IR). Wśród produktów wykrytych w widmach FT-IR zidentyfikowano także inne olefiny (pasma w zakresie $1540 - 1440\text{ cm}^{-1}$).



Rys. 1. Widma UV-vis (po lewej) i FT-IR (po prawej) zarejestrowane podczas oligomeryzacji etylenu na $\text{Ni}_{1,0}\text{ZSM-5}$ w temperaturze $350\text{ }^\circ\text{C}$

Przeprowadzone badania spektroskopowe FT-IR i UV-vis zapewniły wgląd w proces oligomeryzacji etylenu, wskazując na dominację podstawionych kationów cykloopenyloowych jako produktów pośrednich w kanałach zeolitu ZSM-5.

Podziękowania: Badania zrealizowane w ramach grantu (2020/37/B/ST4/01215) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.



Wpływ składu nośnika na właściwości katalizatorów kobaltowych reakcji reformingu parowego etanolu

Magdalena Greluk¹, Marek Rotko¹, Grzegorz Słowik¹, Gabriela Grzybek²

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Polska

²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: magdalena.greluk@mail.umcs.pl

Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii stało się niezbędne w rozwiązywaniu globalnych wyzwań energetycznych i łagodzeniu współczesnych problemów środowiskowych. W tym kontekście reforming parowy etanolu (SRE) wyróżnia się jako jedna z obiecujących technologii produkcji wodoru, przyczyniając się do rozwoju czystych i zrównoważonych systemów energetycznych. Niemniej jednak, oprócz produkcji wodoru, proces SRE obejmuje szereg niepożądanych reakcji równoległych, w wyniku których powstają niepożądane produkty (CO, CH₄, C₂H₄, CH₃CHO, (CH₃)₂CO itp.) [1]. Najbardziej niepożądaną ścieżką jest konwersja etanolu do C₂H₄, który łatwo w wyniku polimeryzacji przekształca się w depozyt węglowy. Odwodnienie etanolu do C₂H₄ zachodzi w obecności miejsc kwasowych, dlatego względny udział poszczególnych reakcji ubocznych silnie zależy od charakterystyki kwasowej/redoksowej katalizatora, ale także od zastosowanych warunków reakcji (np. temperatury, stosunku EtOH/H₂O, czasu kontaktu) [2].

Wśród katalizatorów rozważanych do reakcji SRE, wysoką aktywność stabilność wykazują metale szlachetne (Rh, Ru, Pt, Ir i Au) na nośnikach tlenkowych. Jednakże wysoki koszt ogranicza ich zastosowanie przemysłowe, wskutek czego zainteresowanie przenosi się na katalizatory oparte na metalach nieszlachetnych, takich jak Cu, Ni i Co, z których katalizatory kobaltowe wydają się być najbardziej obiecującymi układami. Na wydajność katalizatorów kobaltowych w procesie SRE duży wpływ ma charakterystyka nośnika. γ -Al₂O₃ o stosunkowo wysokiej powierzchni właściwej i porowatości jest preferowany do zastosowań katalitycznych i był także stosowany jako nośnik katalizatora SRE. Jednakże materiał ten nie jest idealny do tego procesu ze względu na dużą liczbę centrów kwasowych, które promują ścieżkę odwodnienia, powodując intensywne odkładanie się depozytów węglowych na powierzchni katalizatora. Na szczęście, wytwarzanie niepożądanego C₂H₄ w wyniku odwodnienia etanolu może być znacznie obniżone lub nawet wyeliminowane poprzez odpowiednie dostosowanie kwasowości powierzchni katalizatora i/lub stanu powierzchni miejsc aktywnych. W związku z tym stosowano różne tlenki jako modyfikatory właściwości fizycznych i chemicznych γ -Al₂O₃.

W ramach tej pracy zastosowano MnO_x jako modyfikator właściwości γ -Al₂O₃ i otrzymano metodą współstrącania nośniki o następującym składzie fazowym γ -Al₂O₃, 5%MnO_x-Al₂O₃ oraz 5%Al₂O₃-MnO_x, MnO_x. Zastosowanie MnO_x jako modyfikatora γ -Al₂O₃ zwiększyło zasadowość katalizatora i prowadziło do zmian w dystrybucji, stężeniu i mocy centrów kwasowych. Katalizatory kobaltowe zawierające 10% wag. fazy aktywnej otrzymano metodą impregnacji na mokro. Badania katalityczne przeprowadzone w temperaturze 420°C dla stosunku molowego H₂O/EtOH=12/1 wykazały, że w obecności MnO_x w składzie nośnika następuje przełączenie selektywności z C₂H₄ na CH₃CHO. Maleje za tym udział przemiany etanolu na drodze odwodnienia, a wzrasta udział drogi przemiany etanolu na drodze odwodornienia.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2021/43/D/ST4/03016 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. G. Grzybek, O. Wasilek, M. Rudzińska, P. Stelmachowski, P. Legutko, M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Kotarba, Catal. Today 2024, 439, 114808.
2. G. Grzybek, M. Greluk, K. Tarach, K. Pyra, G. Słowik, M. Rotko, K. Góra-Marek, Front. Mater. 2020, 7, 597528.



Mechanochemiczne indukowanie mezoporowatości w sieci ZIF-8

Valerij Marmysh, Dariusz Matoga

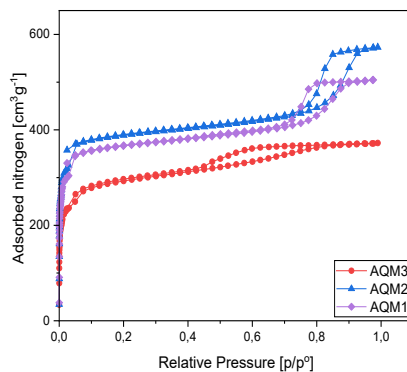
e-mail: valeriy.marmysh@student.uj.edu.pl

Sieci metalo-organiczne (MOF) są nową klasą hybrydowych materiałów[1] nieorganiczno-organicznych, których chemia rozwijana jest od niespełna trzech dekad. Jako podklasa polimerów koordynacyjnych wyróżniają się projektowalną i dostrajaną porowatością, dzięki czemu mogą znajdować zastosowanie w szeregu różnych dziedzin nauki i przemysłu, jak chociażby w magazynowaniu gazów[2], selektywnej adsorpcji wybranych cząsteczek z różnych faz czy też katalizie[3].

MOFy, ze względu na swoją strukturalną różnorodność, są szczególnie pożądane w katalizie. Ich wartość wynika z obecności modyfikowalnych wolnych centrów metalicznych oraz zdolności do pre- i post-syntetycznego wprowadzania różnych grup funkcyjnych, co odgrywa kluczową rolę w procesach katalitycznych. [4].

Na efektywność katalizy heterogenicznej pozytywnie wpływa nie tylko eksponowanie aktywnych centrów katalitycznych, ale również zdolność dyfuzji substratów i produktów. W kontekście katalitycznie aktywnych sieci MOF, takich jak ZIF-8, ceniona jest hierarchiczna porowatość, z naciskiem na obecność mezoporów, definiowanych jako wolne przestrzenie o średnicy od 2 do 50 nm. Dostrajanie porowatości w sieciach MOF jest możliwe nie tylko poprzez rozwój odpowiednich rodzin IRMOF, ale także przez tworzenie struktur hierarchicznych.

W tej prezentacji zostanie zaprezentowany materiał oparty na ZIF-8, wytworzony przyjazną dla środowiska metodą syntezy mechanochemicznej w stanie stałym, z wykorzystaniem nowatorskiego modulatora będącego metaloligandem z dodatkową grupą jonową. Dzięki temu oraz serii podobnych związków, uzyskano materiał charakteryzujący się hierarchiczną porowatością, obejmującą zarówno struktury mikroporowate, jak i mezoporowate (Rysunek 1).



Rysunek. 1. Izotermie adsorpcji diazotu otrzymanych materiałów.

Podziękowanie dla Narodowego Centrum Nauki za finansowanie badań w ramach projektu OPUS 18 (D.Matoga)

1. S. Batten, Champness, X-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk; Pure Appl. Chem., 2013, 85, 1715-1724
2. Zhang, Z.; Yao, Z.-Z.; Xiang, S.; Chen, B. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 2868-2899.
3. Corma A, García H, Llabrés i Xamena FX.. Chem Rev. 2010 Aug 11;110(8):4606-55.
4. L. Zhu, Z.Q. Liu, H.L Juang, L.B. Sun, Chem. Rev., 2017, 117, 8129-81Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405



JUK-74: tetrazynowa sieć metalo-organiczna o nietypowej strukturze

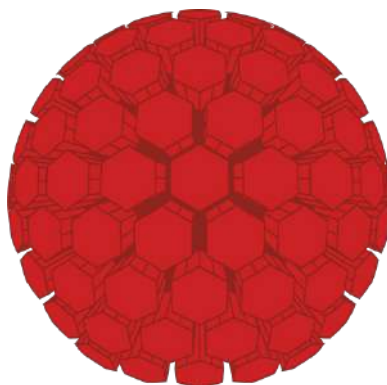
Gabriela Kowacz, Damian Jędrzejowski, Dariusz Matoga

Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387, Kraków, Polska
e-mail: gabriela.kowacz@student.uj.edu.pl

Sieci metalo-organiczne, MOFy, (ang. metal-organic frameworks) są polimerami koordynacyjnymi wyróżniającymi się porowatością, które znajdują zastosowania w wielu gałęziach przemysłu, takich jak magazynowanie i separacja gazów, kataliza oraz konstrukcja nośników biocząsteczek.

Jednym z wyzwań w syntezie sieci metalo-organicznych jest otrzymanie materiału z wolnymi grupami funkcyjnymi, których nie można otrzymać *de novo* przez duże powinowactwo tych grup do metali. Jest to możliwe poprzez modyfikacje post-syntetyczne na ligandach organicznych, centrach metalicznych lub poprzez wprowadzanie cząsteczek gości. Wprowadzanie grup funkcyjnych do struktury liganda można przeprowadzić poprzez ich wymianę lub kowalencyjną modyfikację. Jedną z reakcji pozwalającą na funkcjonalizację sieci różnorodnymi grupami funkcyjnymi jest reakcja iEDDA, czyli reakcja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym (ang. inverse electron-demand Diels Alder reaction). Zaletą tej reakcji jest brak ingerencji w strukturę krystaliczną materiału.

Monokryształy nie zawsze zachowują periodyczność w każdej skali. W materiałach, których większe elementy, na przykład nanopręty, wykazują wzajemne uporządkowanie, nazywamy superstrukturami. Jedną z nich są sferulity, tworzone głównie przez proste polimery organiczne, takie jak polietylen, które wyróżnia występowanie „krzyża maltańskiego” w świetle liniowo spolaryzowanym. W sieciach metalo-organicznych struktury te zostały zaobserwowane jedynie w sieciach o topologii MOF-74, w których heksagonalne nanopręty są zorientowane kuliście względem siebie z porami skierowanymi do zewnątrz struktury. Podczas prezentacji zostanie przedstawiona jej tetrazynowa wersja, JUK-74, oraz wykonane na niej modyfikacje post-syntetyczne za pomocą reakcji iEDDA.



Rys. 1. Schemat sferulitu sieci JUK-74.

1. Feng et al., Chem 6, 2020, 460–471;
2. Feng et al., Chem. Sci., 2020, 11, 1643;
3. M. Linares-Moreau, L. Brandner, M. Velasquez-Hernandez, J. Fonseca, Y. Benseghir, J. Min Chin, D. MasPOCH, C. Doonan, P. Falcaro, Adv. Mater, 2024, 36, 2309645.



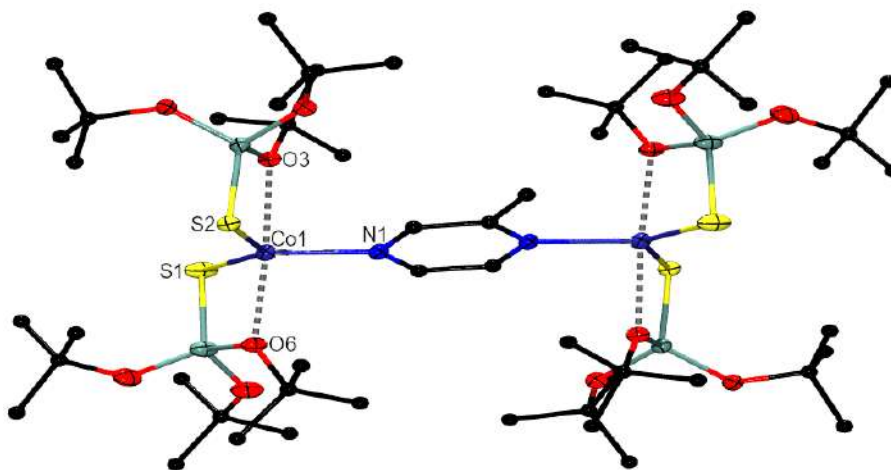
Analiza właściwości strukturalnych oraz spektralnych tri-*tert*-butoksylanotiolanu kobaltu(II) z 2-metylopirazyną

Daria Kowalkowska-Zedler, Łukasz Ponikiewski, Agnieszka Pladzyk

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.
e-mail: agnieszka.pladzyk@pg.edu.pl*

W ostatnich latach nastąpił znaczący wzrost zainteresowania związkami określanymi mianem jednocząsteczkowych magnesów molekularnych (SMM, z ang. Single Molecule Magnets), czy też jednojonowych magnesów molekularnych (SIM, z ang. Single Ion Magnets) [1]. Przykładem tego typu związków są między innymi kompleksy Co(II), zawierające w swojej strukturze miękkie S-donorowe ligandy tiolanowe [2]. Ligandy siarkowe mają zdolność do rozszczepiania stanów energetycznych centrum metalicznego, wpływając w ten sposób na właściwości magnetyczne badanych układów. Dane opublikowane do tej pory wskazują, że obszar ten nie został wystarczająco poznany, a określenie wspomnianych zależności może mieć wpływ na uzyskanie układów o pożądanym parametrach magnetycznych [3].

W ramach kontynuacji prowadzonych badań dotyczących syntezy oraz określania właściwości silanotiolanowych związków kompleksowych Co(II) jako potencjalnych układów typu SMM lub SIM [4,5], otrzymano nowy heteroleptyczny dwurdzeniowy silanotiolan kobaltu(II) o wzorze $[\text{Co}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\mu\text{-2-MePz})]$, w którym 2-metylopirazyna (2-MePz) pełni rolę liganda mostkowego, zaś rolę miękkiego liganda S-donorowego pełni tri-*tert*-butoksylanotiol (TBST). Obie reszty TBST koordynują do Co(II) jako ligandy O,S-chelatujące, dzięki czemu powstają rdzenie koordynacyjne o wzorze CoNO_2S_2 , a oba jony Co(II) przyjmują geometrię zniekształconej bipiramidy trygonalnej i oddalone są od siebie na odległość 6.946 Å (Rys.1.). Wyniki przeprowadzonych badań spektroskopowych i magnetycznych zostaną zaprezentowane podczas konferencji.



Rys. 1. Struktura molekularna związku kompleksowego o wzorze $[\text{Co}_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_4(\mu\text{-2-MePz})]$.

1. M. Feng, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 7574.
2. E. Ferentinos, *Dalton Trans.* 2023, 52, 2036.
3. J. Juráková, *Monatsh Chem.* 2022, 153, 1001.
4. D. Kowalkowska-Zedler, *RSC Adv.* 2020, 10, 29100; D. Kowalkowska-Zedler, *Dalton Trans.* 2020, 49, 697.
5. A. Pladzyk, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, 433, 213761.



A new generation of polymeric CO₂ sorption materials synthesized using an acetylacetonate oxovanadium(IV) coordination compound as precatalyst

Kacper Pobłocki¹, Marzena Białek², Katarzyna N. Jarzemska³, Mateusz A. Baluk¹,
Radosław Kamiński³, Joanna Drzeżdżon¹, Dagmara Jacewicz¹

¹Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland, e-mail: dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

²Department of Chemical Technology and Polymer Chemistry, Institute of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

³Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland

The challenge of constantly increasing greenhouse gas emissions correlates with intensive research into the development of new CO₂ sorbents. Therefore, one of the research goals was to synthesize a new generation of polymer carbon dioxide sorbents.

A protocol for the synthesis of a new, highly active oxovanadium(IV) precatalyst is presented. The newly synthesized [VO(acac)₂(3-ppy)] (3-ppy = 3-phenylpyridine, acac = acetylacetonate) is unique because its crystal structure contains two molecules - *cis* and *trans* geometric isomers (Fig.). The oxovanadium(IV) complex is characterized by very high catalytic activity in the polymerization reactions of olefins (83400 kg_{PE} · mol_V⁻¹ · h⁻¹) and oligomerization of polar monomers, e.g. prop-2-en-1-ol (1060 kg · mol_V⁻¹ · h⁻¹). Among all the synthesized macromolecules, the 3-buten-2-ol oligomer showed the highest CO₂ sorption properties (0.82 mmol · g⁻¹). For the 3-buten-2-ol oligomer, additional sorption tests were carried out at temperatures of 273, 248 and 223 K, the values of which increased slightly respectively; 0.84; 0.94 mmol · g⁻¹ CO₂. Based on the isotherms, the heat of adsorption of CO₂ by the polymer was determined, which was equal to 570 J · mol⁻¹.

In conclusion, a protocols for the synthesis of a new, highly active oxovanadium(IV) coordination compound is proposed. In addition, the research fits into the most pressing environmental needs and sustainable development goals due to the use of allyl alcohol oligomers and their derivatives as a new generation of CO₂ sorbents.

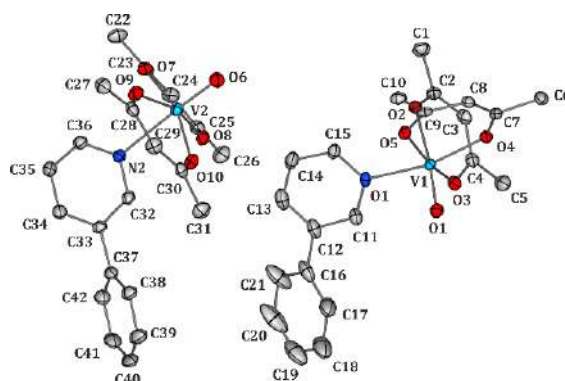


Fig. Molecular structure of the studied complex [VO(acac)₂(3-ppy)] (*cis* and *trans* isomers comprising ASU) with the labelling scheme.

Project funded by the Ministry of Education and Science under the Pearls of Science Program Project no. PN/01/0137/2022. The presented research is the subject of an application to the Patent Office (application no. P.448299).



Polycarboxylate nickel(II) compounds as new catalysts for the oligomerization of isocyanides

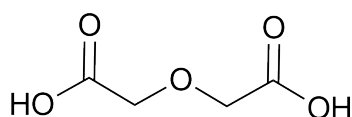
Marta Pawlak¹, Joanna Drzeżdżon¹, Katarzyna N. Jarzemska², Dagmara Jacewicz¹

¹Department of Environmental Technology, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Poland, e-mail: dagmara.jacewicz@ug.edu.pl

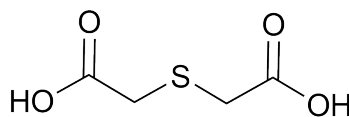
²Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland

Isocyanides are a group of organic compounds that formally have a divalent carbon atom in their structure. This characteristic makes them one of the most reactive groups in organic chemistry and gives them a lot of interest both in the laboratory and in industry word, and the polymerization is one of the reactions in which they can be involved. Polymers based on their structure, called isocyanide-based polymers and are broadly used as tumor markers, medical probes and therapeutic agents, as well as in medicine to make ointments, synthesize pharmaceuticals and as inhibitors of certain proteins ^{1,2}.

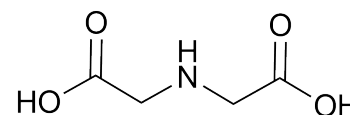
The presented research reports a method for the preparation of isocyanide-based oligomers using nickel(II) complex compounds as catalysts for this process. During the study, a series of seven catalytic systems based on nickel(II) ions and having polycarboxylate ligands (diglycolic acid, thiodiacetic acid, iminodiacetic acid) in the structure were synthesized (Fig.), and then used in the oligomerization of cyclohexyl isocyanide.



Diglycolic acid (ODA)



2,2'-Thiodiacetic acid (TDA)



Iminodiacetic acid (IDA)

Fig. Polycarboxylate ligands used in the synthesis of complexes

The obtained oligomerization products were characterized by quantitative and qualitative analysis (FT-IR, MALDI-TOF-MS, TGA/DSC, DSC), which confirmed their structural and thermal properties. By using the mass of the oligomers obtained, the yield of the process was calculated, which ranged from 8 to 94%, and the results obtained allowed interpretation of the influence of the structure of the catalyst used, on the yield of the oligomerization process.

In summary, the complex compounds presented in the study can be successfully used as catalysts for the oligomerization of cyclohexyl isocyanide leading to the preparation of the desired oligomers with yields ranging from low (8%) through moderate (21-54%), to very high (94%). In addition, there is the possibility of further functionalization of the obtained oligomerization products, which can lead to the production of a series of functional isocyanide-based materials.

1. M. A. Mironov, Wiley, 2012, 35–73.

2. P. Patil, M. Ahmadian-Moghaddam, A. Dömling, Green Chem., 2020, 22 (20): 6902–6911



Wpływ dodatku Ni, Fe, Zn, Pd na właściwości katalizatora Cu/CeO₂ w reformingu parowym metanolu

Grzegorz Słowik, Marek Rotko, Magdalena Grełuk

*Katedra Technologii Chemicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie*

Rosnące zapotrzebowanie na czystą i zrównoważoną energię w połączeniu z silną potrzebą redukcji emisji wymaga stosowania nowych technologii i nowego podejścia do produkcji i wykorzystania energii. Uważa się, że wodór ma kluczowe znaczenie w równowadze energetycznej i środowiskowej. Jest postrzegany jako czysty nośnik energii, który może być stosowany w transporcie i stacjonarnym wytwarzaniu energii, gdzie wykorzystywane są ogniwa paliwowe. Powszechne użytkowanie ogniw paliwowych może odegrać znaczącą rolę w rozwoju technologii czystej energii, które w dalszej kolejności mogą się przyczynić do przezwyciężenia problemów związanych z kryzysem energetyczno-środowiskowym na świecie.

Spośród wielu metod proponowanych do produkcji wodoru najbardziej rozpowszechnionym i wydajnym energetycznie procesem katalitycznym jest reforming parowy metanolu (SRM). Podczas konwersji metanolu z parą wodną, w najbardziej korzystnych warunkach procesu, z jednego mola metanolu można otrzymać aż trzy mole wodoru. Ponadto, metanol jest dość łatwo dostępnym surowcem i można go otrzymać z odnawialnych źródeł energii.

Produkcja wodoru w wyniku konwersji metanolu z wodą jest procesem, który wymaga odpowiednio dobranego układu katalitycznego. Istnieje szereg możliwych ścieżek procesu reformingu parowego metanolu, które mogą prowadzić do generowania niepożądanych produktów, w zależności od warunków reakcji, stosunku mieszaniny metanol/woda, temperatury, a w szczególności właściwości katalitycznych zastosowanego katalizatora. W celu uzyskania kompletnej i selektywnej konwersji w reformingu parowym metanolu, staje się istotne opracowanie specyficznego i wydajnego układu katalitycznego. Dlatego też, idealny katalizator do SRM powinien być aktywny, stabilny oraz selektywny do najbardziej pożądaných produktów (H₂ i CO₂) w warunkach procesu.

Najczęściej stosowanymi katalizatorami w reformingu parowym metanolu są głównie układy bazujące na miedzi, a także na metalach grup 8-10 układu okresowego. Katalizatory miedziowe wykazują wysoką aktywność i selektywność do wodoru w niskotemperaturowym SRM, a ponadto stanowią tańszą alternatywę dla metali szlachetnych. Jednakże, katalizatory miedziowe wykazują właściwości piroforyczne i są dezaktywowane poprzez spiekanie termiczne. Jednym ze sposobów polepszenia stabilności tych układów i obniżenia ich kosztów jest dodanie drugiego lub kilku metali, zazwyczaj z 8–10 grupy układu okresowego, które wykazują lepszą stabilność, dobrą selektywność do wodoru, lecz niższą konwersję metanolu w porównaniu do katalizatora miedziowego.

Celem niniejszej badań było określenie wpływu dodatku pierwiastków Fe, Zn, Pd i Ni na właściwości fizykochemiczne oraz katalityczne katalizatora miedziowego na nośniku CeO₂ w procesie reformingu parowego metanolu. Przeprowadzone badania katalityczne w zakresie temperatur 180-420°C wykazały, że wszystkie przygotowane układy są aktywne i wysoko selektywne do wodoru oraz dwutlenku węgla w SRM. Spośród wszystkich badanych układów najwyższą konwersję w temperaturach 240-380°C odnotowano na katalizatorze Cu-Fe/CeO₂. Katalizator ten wykazywał również najniższą selektywność do dwutlenku węgla.



Żelazo hemowe jako mediator S-nitrozacji z udziałem NO_2^-

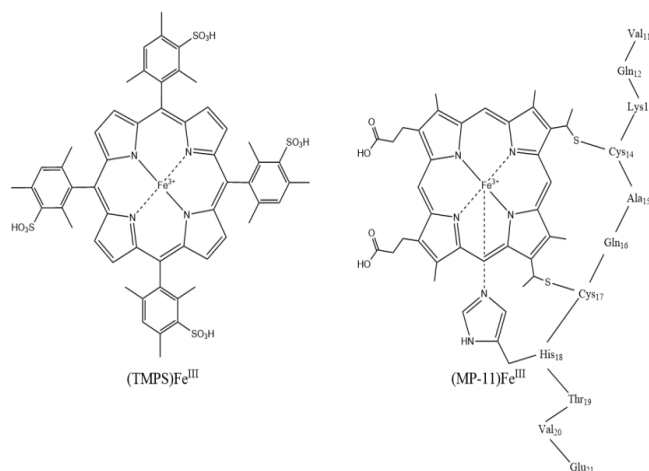
Tobiasz Martyka^{1,2}, Maria Oszajca¹, Grażyna Stochel¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zespół Fizykochemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej

²Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych.

e-mail: tobiasz.martyka@doctoral.uj.edu.pl.

Tlenek azotu(II) (NO) jest obiektem stałego zainteresowania ze względu na znaczącą rolę tej cząsteczki zarówno w procesach fizjologicznych jak i patofizjologicznych komórek ssaków¹. W biochemii tlenku azotu(II) istotną funkcję pełnią S-nitrozotiole (RSNO)² i azotany(III) (NO_2^-). RSNO odpowiadają za pośrednie mechanizmy NO-zależnej transdukcji sygnałów, natomiast NO_2^- jako redoksowa forma NO ma istotny wpływ na biodostępność tej molekuly³. Badania mechanizmów reakcji S-nitrozacji, z udziałem jonów metali przejściowych w centrach pierścieni porfiryńowych⁴ oraz NO_2^- , poszerzają wiedzę na temat udziału środowiska nieorganicznego w szlakach sygnalizacyjnych NO oraz roli hemu w tych procesach. W badaniach skupiono się na nitrozacji tiolii zachodzącej z udziałem dwóch żelazowych kompleksów porfiryńowych – mikroperoksydazie-11 (MP-11) i meso-tetrakis(2,4,6-trimetylo-3-sulfonianofenyl)porfiryńo]żelazanie(III) (TMPS).



Rys. 1. Struktury badanych porfiryń.

Źródłem NO, potrzebnego do powstania RSNO, jest proces redukcji NO_2^- zachodzący z udziałem żelazo(II)-porfiryńy w warunkach beztlenowych. Generowanie RSNO zachodzi na drodze reakcji RS- z nietrwałym pośrednim kompleksem nitrozylowym (Por)Fe(II)NO⁺. Ilościowe oznaczenia RSNO przeprowadzono z wykorzystaniem metody spektrofluorymetrycznej i elektrochemicznej. Uzyskane wyniki badań wskazują na udział NO_2^- w procesach generowania S-nitrozotiole w obecności wolnego hemu komórkowego oraz centrów żelazo(II)-hemowych białek.

Badania finansowano z grantu 2019/35/B/ST4/04266 w ramach projektu OPUS 18, „Wpływ nieorganicznego mikrośrodowiska komórkowego na deregulację NO-zależnych procesów sygnalizacji komórkowej w schorzeniach wieku podeszłego. Od mechanizmów reakcji w układach modelowych do wskazania nowych celów terapeutycznych”

1. K. Ghimire, H.M. Altmann, A.C. Straub, Am. J. Physiol. Cell Physiol, 2017, 312(3), C254–C262
2. L. Włodek, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 2003, 285–330.
3. J.O. Lundberg, E. Weitzberg, J.A. Cole, N. Benjamin, Nat. Rev. Microbiol, 2004, 2(7), 593–602.
4. N.S. Bayliss, D.W. Watts, Aust. J Chem, 1956, 9(3), 319–332.)



Fosforan(V) kobaltu(II) jako efektywny katalizator do aktywowania peroksymonosiarczanu potasu i degradacji antybiotyków w wodzie

Mateusz Rozmyslak^{a,*}, Kamila Sobańska^b, Marcin Frankowski^a, Adrian Walkowiak^a,
Michał Mazur^c, Joanna Wolska^a, Piotr Pietrzyk^b, Łukasz Wolski^a

^aUniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań

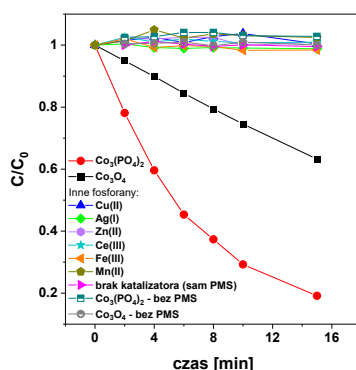
^bUniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

^cCharles University, Faculty of Science, Department of Physical and Macromolecular Chemistry, Hlavova 8,
12800, Prague 2, Czech Republic
e-mail: *mateusz.rozmyslak@amu.edu.pl

Jedną z najbardziej efektywnych metod usuwania antybiotyków z zanieczyszczonych wód są zaawansowane procesy utleniania [1]. Do tej grupy metod zalicza się techniki katalitycznego utleniania z użyciem peroksymonosiarczanu potasu (PMS), w których wykorzystuje się unikalną zdolność wybranych związków chemicznych do aktywowania PMS w kierunku tworzenia silnie utleniających reaktywnych form tlenu (ROS). Celem badań wykonanych w tej pracy było opracowanie nowego katalizatora na bazie fosforanu(V) kobaltu(II) ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) do degradacji wybranych antybiotyków w obecności PMS, a także porównanie aktywności otrzymanego materiału do tej, obserwowanej dla katalizatorów znanych w literaturze (np. Co_3O_4). Istotnym elementem prowadzonych badań było również zidentyfikowanie ROS powstających podczas katalitycznego aktywowania PMS w obecności $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz określenie ich roli w degradacji zanieczyszczeń.

Wszystkie katalizatory otrzymano z użyciem prostych metod syntezy oraz dokładnie scharakteryzowano. Efektywność degradacji wybranych zanieczyszczeń określono za pomocą metod spektrofotometrycznych, a stopień mineralizacji antybiotyków określono za pomocą pomiarów zawartości całkowitego węgla organicznego.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że fosforan(V) kobaltu(II) wykazuje znacznie większą aktywność w degradacji antybiotyków w obecności PMS niż tlenek kobaltu(II, III), a także szereg innych katalizatorów zawierających fosforany metali (Rys. 1). W przypadku reakcji z wykorzystaniem $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ jako katalizatora, możliwe było niemal całkowite usunięcie cyprofloksacyny (CIP) w zaledwie kilka minut. Otrzymany katalizator cechował się także dużą efektywnością w usuwaniu wielu innych antybiotyków, w tym tetracykliny i sulfametoksazolu. Wykazano również, że fosforan(V) kobaltu(II) może efektywnie i selektywnie usuwać zanieczyszczenia ze złożonych matryc, takich jak woda z rzeki.



Rys. 1. Efektywność usuwania cyprofloksacyny w obecności wybranych katalizatorów. Warunki reakcji: kat. (1 mg), wodny roztwór CIP (100 ml, 30 mg/l), PMS (25 mg), temperatura pokojowa, 600 obr./min, pH ~ 3,37.



Oddziaływanie nieorganicznych czynników środowiskowych na komórki śródbłónka w stanie sensecencji

Olga Mazuryk¹, Ilona Gurgul¹, Adrianna Gondek¹, Agata Petrycka¹, Grażyna Stochel¹

¹ Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego; ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: ilona.gurgul@uj.edu.pl

Wraz z wydłużaniem się średniej długości życia na świecie, medycyna staje przed poważnym wyzwaniem związanym z coraz częstszym występowaniem chorób wieku podeszłego. Z uwagi na długi czas trwania procesu starzenia, przeprowadzenie szczegółowych badań *in vivo* jest prawie niemożliwe. W związku z tym, badania *in vitro* dostarczają kluczowych informacji na temat zmian zachodzących w komórkach podczas starzenia. Modele *in vitro* są szczególnie przydatne, ponieważ umożliwiają prowadzenie badań na poziomie molekularnym. Zrozumienie molekularnych mechanizmów starzenia jest niezbędne do opracowania nowych strategii terapeutycznych¹.

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano linię komórkową ludzkiego śródbłónka mikronaczyniowego HMEC-1. Przedwczesne starzenie zostało wywołane przez poddanie komórek działaniu subtoksycznej dawki H₂O₂. Model został zweryfikowany poprzez analizę cyklu komórkowego oraz pomiar aktywności markera starzejących się komórek - beta-galaktozydazy związanej ze starzeniem (Sen-β-Gal). W kolejnym etapie w komórkach prawidłowych i starzejących się przeprowadzone zostały badania biologiczne dotyczące oceny żywotności komórek, ich wewnątrzkomórkowego statusu redoks (poziomu generowania ROS oraz stosunku GSH/GSSG) oraz ocena ilości enzymów biorących udział w szlakach sygnalizacyjnych NO. Zbadany został także wpływ ekstraktu modelowych zanieczyszczeń powietrza (SRM 1648a), dodatkowego czynnika stresującego, na komórki sensecentne². Wyniki badań pokazują zmiany związane z wiekiem w mikrośrodowisku komórek śródbłónkowych i pozwalają ocenić ich wrażliwość na czynniki zewnętrzne.

Podziękowanie: Badanie były prowadzone w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2019/35/B/ST4/04266).

1. N.S. Mohamad Kamal, S. Safuan, S. Shamsuddin, P. Foroozandeh, *European Journal of Cell Biology*, 99 (2020).
2. Mazuryk, O., Stochel, G., & Brindell, M, *Frontiers in Chemistry*, 8 (2020).



Badania odzysku niklu z przepracowanych katalizatorów i jego ponowne wykorzystanie w procesach produkcji materiałów katalitycznych – preparatyka i badania katalizatorów

Ewelina Franczyk*¹, Dorota Kopyto², Katarzyna Szkoda¹, Kamila Michalska¹, Wiesław Próchniak¹, Robert Bicki¹, Anna Mrozek¹, Aleksandra Turczyńska², Grzegorz Benke², Joanna Malarz², Arkadiusz Palmowski², Katarzyna Leszczyńska-Sejda²

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy. e-mail: *ewelina.francyk@ins.lukasiewicz.gov.pl

²Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice

Centrum Łukasiewicz uruchomiło w ramach dotacji celowych projekt badawczy „Circular&Green Economy – projekty pilotażowe dla Programu Strategicznego” o akronimie ECOLOOP, który stanowi kompleksowe podejście do obszaru recyklingu i opracowania wybranych technologii z obszaru tzw. „zielonej chemii”. Jednym z ośmiu zadań projektu jest opracowanie kompleksowej, innowacyjnej technologii odzysku niklu z przepracowanych katalizatorów i jego ponowne wykorzystanie w procesach produkcji materiałów katalitycznych, co doskonale wpisuje się w ideę gospodarki obiegu zamkniętego. Nikiel jest metalem uznanym za materiał strategiczny (UE - 2023 r.), stąd jego odzysk jest ważnym elementem polityki surowcowej. Opracowana technologia przyczyni się do zagospodarowania odpadu z nikiem (tj. przepracowanego katalizatora), przewidywanego obniżenia kosztów produkcji nowych katalizatorów niklowych oraz uniezależnienia od trudno dostępnych źródeł niklu i niestabilnych cen tego metalu. Co więcej zostanie poszerzona oferta produktowa polskiego przemysłu o nowe komponenty otrzymane z odpadów.

Łukasiewicz – IMN od wielu lat opracowuje i w konsekwencji skutecznie wdraża hydrometalurgiczne technologie z obszaru recyklingu metali, w tym niklu. Łukasiewicz – INS jest producentem katalizatorów przemysłowych, m.in. parowego reformingu węglowodorów, i posiada kompetencje w zakresie możliwości sprawdzenia skuteczności katalizatorów wytworzonych z wykorzystaniem odzyskanego niklu.

W pracy przedstawiono sposób preparatyki i wyniki badań właściwości katalizatorów parowego reformingu węglowodorów (Ni/CaO-Al₂O₃) wytworzonych przy wykorzystaniu roztworów niklu otrzymanych z odpadów, w porównaniu z przemysłowymi katalizatorami o zbliżonej zawartości niklu otrzymanymi z produktów handlowych.

Projekt badawczy „Circular&Green Economy – projekty pilotażowe dla Programu Strategicznego” o akronimie ECOLOOP, realizowany w ramach Dotacji Celowej Łukasiewicza V Nabór



Nanogwiazdy Au modyfikowane związkami fenolowymi jako nowe narzędzie medycyny personalizowanej

Julia Kulczyńska¹, Ilona Grabowska-Jadach², Victor Sebastian^{3,4}, Mariusz Pietrzak²,
Agnieszka Kyzioł¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

²Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

³Department of Chemical Engineering, Aragon Institute of Nanoscience (INA),
The Aragón Materials Science Institute (ICMA), University of Zaragoza, Campus Río Ebro-Edificio I+D,
Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, Spain

⁴Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine, CIBER-BBN, 28-029
Madrid, Spain

e-mail: julia.kulczynska@doctoral.uj.edu.pl

Nanomedycyna staje się obecnie fundamentem medycyny personalizowanej, a ostatnie lata przyniosły lawinowy wzrost osiągnięć w tym zakresie. Nanocząstki (NPs), takie jak biodegradowalne polimery i lipidy, nanocząstki metaliczne (Au, Ag, Cu), nanocząstki półprzewodnikowe, nanorurki węglowe i wiele innych, gwarantują kontrolowane dostarczanie związków leczniczych bezpośrednio do zmienionych chorobowo komórek (terapię celowaną). Co również istotne, medycyna personalizowana umożliwia jednocześnie podejście diagnostyczno-terapeutyczne (teranostyka). Anizotropowe nanostruktury metaliczne, na przykład nanogwiazdy Au (Au NSs), wydają się niezwykle obiecującymi z uwagi na swoje unikatowe właściwości optyczne oraz fototermiczne, w porównaniu do analogicznych struktur izotropowych [1].

Poster prezentuje optymalizację syntezy nanogwiazd Au z wykorzystaniem nanozarodków Au, natomiast jako czynnik redukujący jony złota(III) zastosowano związki fenolowe (m.in. kwas kawowy, kwas galusowy). Otrzymane nanomateriały zostały scharakteryzowane fizykochemicznie poprzez szczegółową analizę położenia plazmonowego rezonansu powierzchniowego (UV-vis), wizualizację morfologii oraz wyznaczenie rozmiarów rzeczywistych (TEM, EDX), potwierdzenie krystalicznej nanostruktury (XRD) oraz ocenę stabilności koloidów (pomiar widm UV-vis). Ponadto, zbadano aktywność biologiczną *in vitro* wobec wybranych linii komórkowych nowotworowych (A549) oraz prawidłowych (MRC5) pod kątem wykorzystania w terapii fototermicznej.

Otrzymane i scharakteryzowane Au NSs modyfikowane powierzchniowo bioaktywnymi małymi cząsteczkami związków fenolowych wpisują się w zaawansowane strategie biomedycyny poszukującej nowych skutecznych rozwiązań terapeutycznych.

Podziękowanie: Badania były finansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki OPUS-22 (2021/43/B/ST4/02833).

1. J.E. Ortiz-Castillo, R.C. Gallo-Villanueva, M.J. Madou, V.H. Perez-Gonzalez, Anisotropic gold nanoparticles: A survey of recent synthetic methodologies, *Coord. Chem. Rev.* 2020, 425, 213489



ZnIn₂S₄ modyfikowany NiAl-LDH do fotokatalicznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego oraz UV-Vis

Anna Malankowska¹, Onur Cavdar¹, Anna Souri^{1,2}, Maria Zografaki^{2,3}, Leila Zouridi^{2,4}, Vassilios Binas^{2,3}, Tomasz Klimczuk^{5,6}, Kostiantyn Nikiforow⁷, Adriana Zaleska-Medynska¹

¹Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, anna.malankowska@ug.edu.pl

²Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas, Heraklion

³Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

⁴Department of Materials Science and Technology, University of Crete, Heraklion, Greece

⁵Wydział Fizyki Stosowanej i Matematyki, Politechnika Gdańska, Gdańsk

⁶Centrum Materiałów Zaawansowanych, Politechnika Gdańska, Gdańsk

⁷Mazowieckie Centrum Analizy Powierzchni, Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Zanieczyszczenie środowiska i kryzys energetyczny stały się dwoma głównymi problemami społeczeństwa ludzkiego. Jednym z wyzwań w dziedzinie fotokatalizy heterogenicznej jest opracowanie nowych materiałów wykazujących wysoką wydajność kwantową reakcji pod wpływem promieniowania widzialnego, aby wykorzystać promieniowanie słoneczne, zwłaszcza do generowania wodoru z wody.

Celem badań było opracowanie nowego trójskładnikowego fotokatalizatora opartego na ZnIn₂S₄ (ZIS) modyfikowanego NiAl podwójnym wodorotlenkiem warstwowym (LDH *ang. layered double hydroxide*) oraz nanocząstkami Pt (NPs). Zakres badań obejmował syntezę (Rys. 1) charakterystykę (UV-Vis, PL, FTIR, SEM, TEM XRD, XPS) oraz badanie aktywności fotokatalitycznej otrzymanych próbek pod wpływem promieniowania z zakresu widzialnego oraz UV-Vis. W ramach przeprowadzonych badań zbadano wpływ ilości Ni-Al-LDH oraz ilości Pt na właściwości powierzchniowe oraz fotokatalityczne otrzymanych kompozytów.



Rys.1. Schematyczne przedstawienie syntezy a) NiAl-LDH, b) kompozytu ZnIn₂S₄/NiAl-LDH

Analiza SEM wykazała, że ZIS charakteryzuje się nieregularnym kształtem natomiast NiAl-LDH ma bardzo wyraźną morfologię przypominającą kwiaty wielkość od 2 do 3 μm. Nanocząstki Pt osadzone na powierzchni fotokatalizatorów miały rozmiar w zakresie od 0,8 do 2,9 nm. Modyfikacja powierzchniowa ZnIn₂S₄ za pomocą NiAl-LDH oraz nanocząstek Pt spowodowała (i) obniżenie szybkości procesu rekombinacji par elektron-dziura oraz (ii) zwiększenie absorpcji w zakresie promieniowania widzialnego. Najwyższą aktywność fotokatalityczną uzyskano w obecności próbki ZIS/NiAl25/1,95Pt oraz promieniowania UV-Vis, gdzie szybkości generowania H₂ wynosiła 1665 μmoli/g/h, co jest wartością około 2,4 razy wyższą w porównaniu do ZIS/NiAl25.

Podziękowanie: Badania dofinansowane ze środków Inicjatyw Doskonałości Uczelni Badawczej (IDUB) w ramach projektu UGrants-start (533-T000-GS57-24).



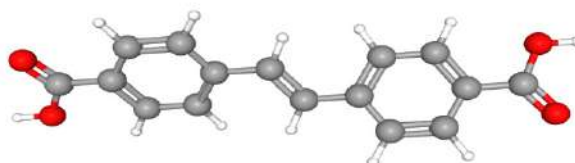
Projektowanie i synteza nowych polimerów koordynacyjnych na bazie kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego

Marcin Groszek, Renata Łyszczek, Agnieszka Ostasz, Halina Głuchowska

*Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
e-mail: marcin.groszek@mail.umcs.pl*

Wielowymiarowe polimery koordynacyjne, będące głównie połączeniami nieorganiczno-organicznych elementów strukturalnych są bardzo intensywnie badane od lat 90. XX-wieku. Największą grupę polimerów koordynacyjnych stanowią związki kompleksowe z metalami przejściowymi, ze względu na ich stosunkowo niskie i przewidywalne liczby koordynacyjne, co umożliwia zaprojektowanie związków o unikalnych właściwościach strukturalnych i fizykochemicznych. Polimery koordynacyjne z metalami przejściowymi znajdują zastosowanie w medycynie, jako substancje aktywne oraz nośniki leków [1, 2]. Wielowymiarowe związki kompleksowe o rozbudowanych strukturach są wykorzystywane do sorpcji metali ciężkich, co jest istotne w kontekście ochrony środowiska [3]. Ponadto, pełnią rolę katalizatorów w różnych reakcjach chemicznych, co zwiększa ich znaczenie w przemyśle chemicznym [4].

Celem pracy była synteza i charakterystyka polimerów koordynacyjnych opartych na kwasie 4,4'-stilbenodikarboksylowym oraz wybranych jonach metali przejściowych. Badania skupiały się na określeniu właściwości strukturalnych i fizykochemicznych (stabilność termiczna i mechanizmy rozkładu) tych polimerycznych związków kompleksowych, celem określenia ich potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach, takich jak np. medycyna – jako substancje aktywne.



Rys. 1. Struktura liganda organicznego – kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego.

1. Y. Sun, J. Ma, F. Ahmad, Y. Xiao, J. Guan, T. Shu, X. Zhang, *Biosensors*, 2024, 14, 117
2. Y. Fan, Y. X. Shi, Z. Wang, F. Dai, Z. Chen, *Molecules*, 2024, 29, 1220
3. B. Clark, W. A. Tarpeh, *Chem. Eur. J.* 2020, 26, 10099
4. S. Dai, C. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 14884

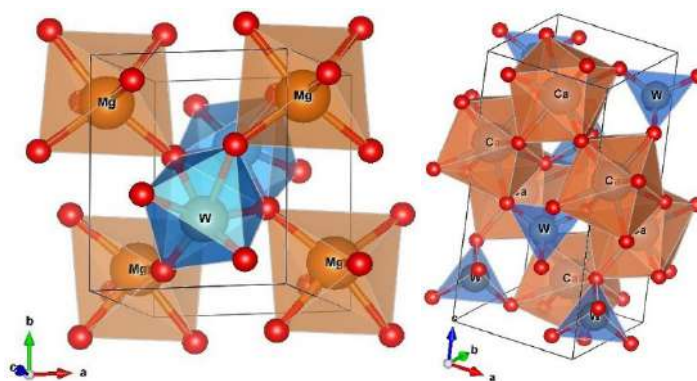


Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe kompozytów MgWO_4 - CaWO_4 domieszkowanych jonami Eu^{3+}

Zbigniew S. Piskula, Waldemar Nowicki, Maria Szafran, Małgorzata M. Kaczmarek,
Krzysztof Staninski;

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: marysia.szafrann@gmail.com*

Materiały kompozytowe są obecnie wykorzystywane w wielu gałęziach nauki i techniki. W niniejszej pracy otrzymano kompozyty tlenkowe: $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ oraz $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{WO}_4$ (gdzie $x = 0,02$; $0,05$ i $0,10$) metodą wysokotemperaturowej syntezy w ciele stałym [1]. Materiały te domieszkowano jonami Eu^{3+} pełniącymi rolę sondy. Przeprowadzono charakterystykę strukturalną (XRD, XPS, SEM) oraz spektroskopową (FT-IR, luminescencja) otrzymanych kompozytów. Wykazano, że jony lantanowca, ze względu na podobieństwo do jonów Ca^{2+} wbudowują się wyłącznie w strukturę CaWO_4 (struktura szelitu) [Rys. 1]. Charakterystyka luminescencyjna zsyntezowanych preparatów obejmowała badania zjawiska poświaty luminescencji (afterglow luminescence). Samo pojęcie „poświaty luminescencji”, związane jest z emisją promieniowania obserwowaną po usunięciu źródła wzbudzenia. Energia wzbudzenia jest magazynowana w tzw. „wewnętrznych pułapkach” - „intrinsic traps” a następnie emitowana w formie promieniowania elektromagnetycznego. Czas trwania „afterglow luminescence” wynosi od kilkunastu sekund do kilkudziesięciu godzin [2,3]. Dla otrzymanych materiałów kompozytowych wyznaczono zależność wartości integralnej emisji „afterglow luminescence” od składu kompozytów. Materiały kompozytowe tego typu umieszczone w osnowie polimerowej mogą być wykorzystane np. do znakowania dokumentów w postaci tzw. odcisku palca „finger print”.



Rys. 1. Struktury MgWO_4 (haunzalit) i CaWO_4 (szelit).

1. Z. Piskula, K. Staninski, S. Lis, J. Rare Earths 2011, 29, 1166.
2. H. F. Brito, J. Hassinen, J. Hölsä, H. Jungner, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, J. Niittykoski, P. Novák, L. C. V. Rodrigues, J. Therm. Anal. Calorim. 2011, 105.
3. Y.-P. Huang, J.-W. Lin, Sci. Rep. 2017, 7.



Ligandy amino- β -diketonowe w syntezie nowej nowej gamy iminowych klatek koordynacyjnych

Angelika Wcisło¹, Anna Walczak², Artur R. Stefankiewicz¹

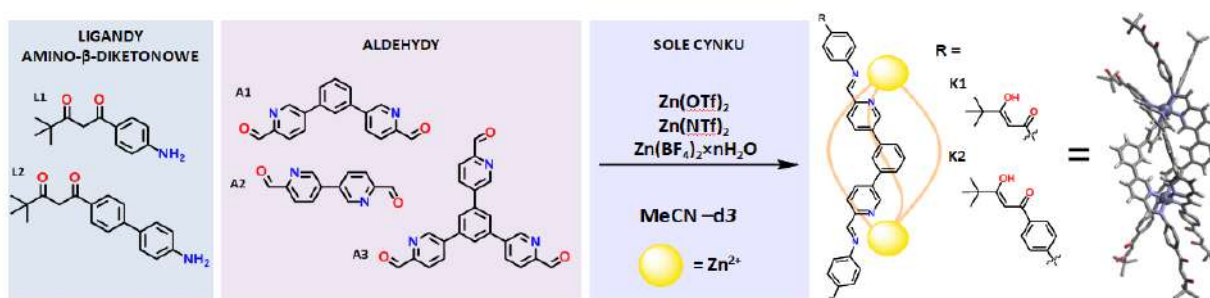
¹ Wydział Chemii UAM w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

² Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
e-mail: angwci@st.emu.edu.pl

Klatki koordynacyjne stanowią ważną klasę związków metalosupramolekularnych ze względu na szeroką gamę ich zastosowań m.in. w rozpoznawaniu molekularnym, wykrywaniu chiralności, separacji cząsteczek, stabilizacji reaktywnych i toksycznych substancji.¹ Wprowadzenie wiązań odwracalnych w struktury klatkowe powoduje wzrost ich atrakcyjności strukturalnych oraz funkcjonalnych, skutkujących dużo bardziej interesującymi właściwościami adaptacyjnymi.² Budowa strukturalna iminowych klatek stwarza szeroki wachlarz możliwości ich zastosowania w chemii typu gość-gospodarz. Ze względu na labilność wiązania iminowego, struktury te wykazują zdolność odwracalnego tworzenia/rozkładu, wymiany komponentów, a także zdolne są do wykazywania dynamicznych funkcji w odpowiedzi na bodźce fizyczne i chemiczne.

Projekt badawczy skupia się na badaniach nad syntezą kationowych iminowych klatek koordynacyjnych zdolnych do selektywnej enkapsulacji i detekcji cząsteczek gości. Do tworzenia nowej gamy iminowych klatek koordynacyjnych wybrano metodę syntezy bazująca na procesie samoasocjacji (z ang. „one pot”) ligandów aminowych, odpowiednich di- i trialdehydów oraz kationów Zn(II). Celem projektu badawczego jest otrzymanie i charakterystyka spektralno-strukturalna dynamicznych klatek koordynacyjnych opartych na odwracalnych wiązaniach iminowych.

Podczas badań otrzymano dwie klatki koordynacyjne **K1** i **K2** różniące się od siebie stabilnością wynikającą z użycia różnych ligandów **L1** i **L2**. Wydłużony o jeden pierścień aromatyczny ligand **L2** skutkował większą stabilnością **K2** w porównaniu do **K1** w roztworze. W wyniku serii syntez **L1** i **A1** z różnymi solami cynku wykazano, że na podstawie monitorowania widma ¹⁹F NMR anion BF₄⁻ jest enkapsulowany we wnęce klatki, stabilizując ją przed rozkładem w roztworze. Z trzech użytych aldehydów, tylko **A1** wykazał zdolność do tworzenia helikalnych klatek z ligandami **L1** i **L2**, wynikającą prawdopodobnie z preferowanej zakrzywionej geometrii liganda (z ang. „banana shape”). Utworzenie helikalnych klatek koordynacyjnych **K1** i **K2** potwierdzają widma DOSY NMR oraz obliczone na ich podstawie promienie R. W przypadku syntez ligandów z **A2** i **A3** nie otrzymano klatek koordynacyjnych.



Rys. 1. Schemat syntezy iminowych helikalnych klatek koordynacyjnych.

Badania zostały zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu SONATA BIS 8 nr 2018/30/E/ST5/00032 oraz programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza ”Study@Research”, umowa nr 50-118/34/UAM/0030/2024

1. J. E. M. Lewis and J. D. Crowley, *Chempluschem*, **2020**, 85, 815–827

2. Zhang, D.; Ronson, T. K.; Nitschke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51 (10), 2423–2436.



Zinc and cadmium complexes of imine molecular cages derived from tetraaldehyde containing spirobi[fluorene] core and various diamines

D. Fedorowicz, K. Ślepokura, J. Gregoliński

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
e-mail: dominika.fedorowicz@uwr.edu.pl

The use of precursors, such as tetraaldehydes and polyamines allows to produce the variety of Schiff bases cages which can possess many coordination sites. Such imine compounds, apart from their beautiful shape, are able to bind many metal ions, forming multinuclear complexes of undiscovered yet properties. In the last few decades, several three-dimensional metallo-supramolecular assemblies have been reported, including those constructed of polyaldehydes and polyamines. However, in the literature there are only few examples of molecular cages derived from tetraaldehydes and our research concerns precisely such systems.

In our project¹ we have focused on condensation reaction between the newly synthesised tetraaldehyde (TA) containing spirobi[fluorene] core and four picolinaldehyde arms with various chiral and achiral diamines (DA). The carbonyl precursor was obtained in the synthetic path, which includes the Suzuki-Miaury coupling reaction. The performed condensations between TA and DA have been templated by Zn^{2+} and Cd^{2+} ions providing mainly (3+6) imine cages incorporating six metal ions. The formation of such metallo-cages have been confirmed by ESI MS spectrometry, NMR spectroscopy and X-ray diffraction (see figure 1 for crystal structure of such complex).

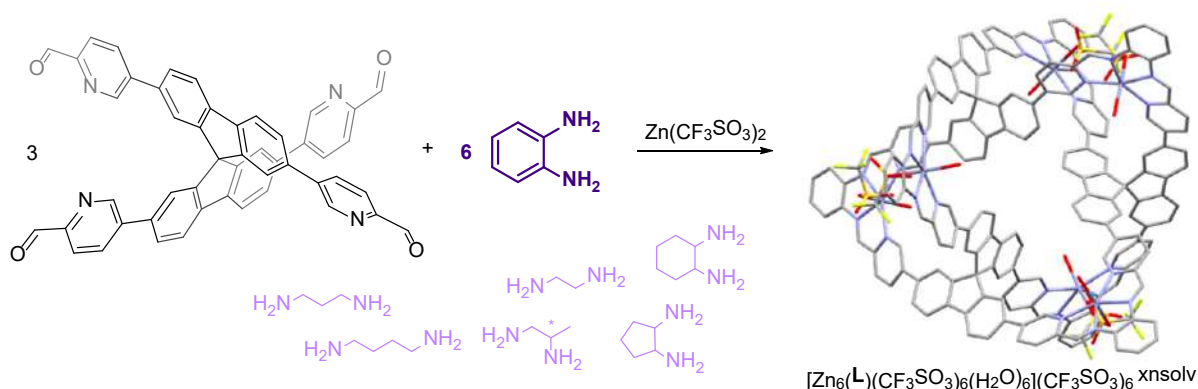


Figure 1. Synthetic path and crystal structure of 3+6 imine cage Zn(II) complex. Examples of other amines used for this reaction.

The crystal structure of $[Zn_6(L)(CF_3SO_3)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6 \cdot xnsolv$ complex reveals imine cage of the shape of triple *pseudo*-molecular knot connected inside by three bridgehead carbon atoms. The coordinated six Zn(II) ions are located in N_4 compartments formed by imine bonds and nitrogen atoms from pyridine units.

Acknowledgment: This work was founded by National Science Center in Poland, grant PRELUDIUM BIS 3 No. 2021/43/O/ST4/00526

1. J. Gregoliński, Synteza i badanie właściwości klatek molekularnych wywodzących się z tetraaldehydów oraz poliamin, Preludium Bis 3, NCN, 2021.

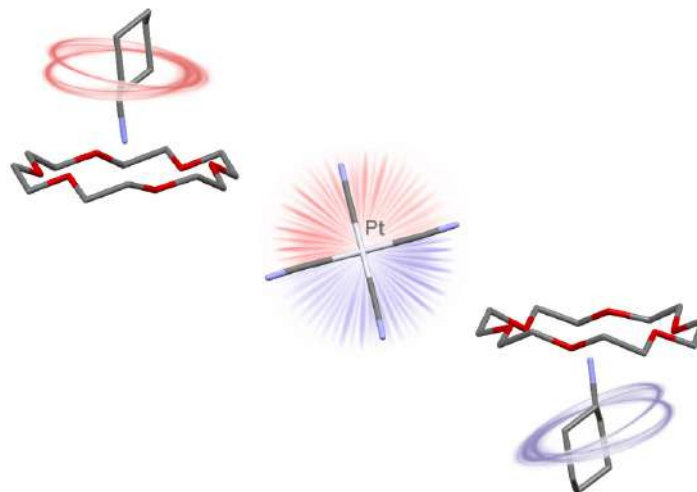


Samoskładanie eterów koronowych, kationów amoniowych oraz anionów policyjanometalanowych w kierunku luminescencyjnych elektro-optycznych przełączników molekularnych

Łukasz Kiełtyka, Jan Rzepiela, Szymon Chorąży

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: lukasz.kiełtyka@student.uj.edu.pl

Dynamiczne układy molekularne o właściwościach optycznych, magnetycznych lub elektrycznych przełączalnych za pomocą bodźców zewnętrznych stały się obiektem intensywnych badań ze względu na szeroką gamę potencjalnych zastosowań takich związków przy konstrukcji inteligentnych czujników czy urządzeń do magazynowania informacji.^{1,2} Wśród poznanych dotychczas przykładów takich materiałów można wymienić supramolekularne układy typu stator-rotator, otrzymane w wyniku samoskładania eterów koronowych z kationami alkilo- lub aryloamoniowymi, wykazujące kontrolowalne czynnikami zewnętrznymi ruchy molekularne w ciele stałym.³ W ramach niniejszej pracy skonstruowano nowatorskie układy typu stator-rotator poprzez funkcjonalizację przeciwjonu, polegającą na użyciu anionu policyjanometalanowego, w kierunku otrzymania luminescencyjnych maszyn molekularnych. Zsyntetyzowany w pierwszym etapie pracy prekursor, tj. tetracyjanoplatynian(II) cykloheksyloaminy $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]_2[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (**1**), użyto w reakcji samoskładania z różnymi eterami koronowymi, otrzymując dwa układy supramolekularne, tj. $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]_2[18\text{-korona-6}]_2[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (**2**) i $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]_2[\text{dibenzo-18-korona-6}]_2[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (**3**) (Rys. 1). Stwierdzono i scharakteryzowano właściwości fotoluminescencyjne związku **1** oraz przejścia dielektryczne w układach **2** i **3**. W ramach prezentacji przedyskutowane będą właściwości otrzymanych materiałów oraz perspektywy ich dalszych modyfikacji z zastosowaniem innych anionów policyjanometalanowych oraz komponentów organicznych. Przedyskutowana zostanie również perspektywa korelacji pomiędzy dynamiką molekularną tych związków a ich efektami fotoluminescencyjnymi i właściwościami dielektrycznymi.



Rys. 1. Struktura dynamicznego układu supramolekularnego typu stator-rotator z anionem policyjanometalanowym, na przykładzie związku $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3]_2[18\text{-korona-6}]_2[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ (**2**).

1. J. J. Zakrzewski, M. Liberka, J. Wang, S. Chorąży, S. Ohkoshi, *Chem. Rev.*, 2024, 124, 5930–6050.
2. M. Liberka, M. Zychowicz, J. Hooper, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, S. Chorąży, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62, e202308284.
3. Z.-X. Zhang, T. Zhang, P.-P. Shi, W.-Y. Zhang, Q. Ye, D.-W. Fu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 4237–4244.

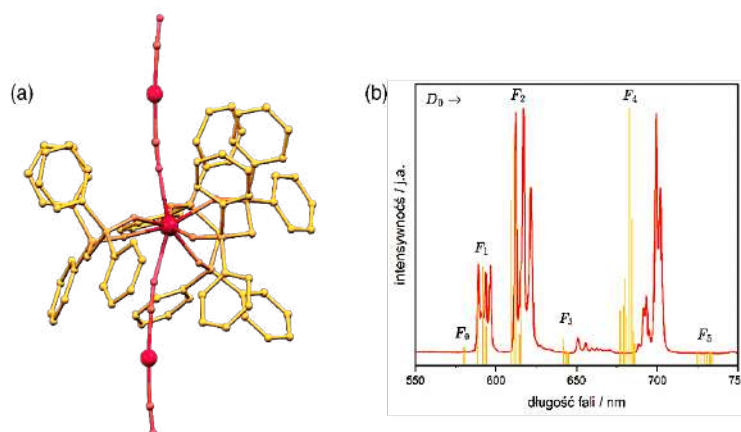


Symulacja właściwości optycznych materiałów molekularnych opartych na jonach lantanowców(3+) w podejściu wielokonfiguracyjnym i TD-DFT

Maja Romanowska, Mikołaj Żychowicz, Aleksander Hoffman, Jakub J. Zakrzewski,
Szymon Chorąży

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: maja.romanowska@student.uj.edu.pl

Zastosowanie metod obliczeniowych odgrywa coraz ważniejszą rolę w wyjaśnianiu zjawisk decydujących o właściwościach optycznych materiałów molekularnych. Szczególnie cenne jest eksplorowanie relatywnie prostych i mało kosztownych obliczeniowo podejść, które pozwalają na przewidywanie właściwości optycznych hipotetycznych związków jeszcze przed przystąpieniem do pracy eksperymentalnej. Taka metodologia badań może znacznie przyspieszyć i ułatwić poszukiwanie nowych, atrakcyjnych materiałów. W tym kontekście prezentujemy teoretyczne badania właściwości optycznych, w tym absorpcji światła UV-vis oraz fotoluminescencji z tego samego zakresu, z wykorzystaniem metody TD-DFT oraz relatywistycznych, wielokonfiguracyjnych metod *ab initio* typu CASSCF, opierających się na optymalizacji geometrii stanu wzbudzonego oraz symulacji przejść indukowanych elektrycznym momentem dipolowym. W naszym podejściu zakładamy czysto Boltzmanowskie obsadzenie stanów wzbudzonych w celu uzyskania zależności temperaturowej oraz przyjmujemy model zaniedbujący minimalne oddziaływania typu elektron-fonon występujące dla silnie ekranowanych elektronów 4f. Dzięki zestawieniu symulacji teoretycznych z wynikami doświadczalnymi mamy możliwość oceny poprawności przyjętych założeń do celów przewidywania właściwości materiałów mających potencjalne zastosowania w konstrukcji diod elektroluminescencyjnych czy termometrów luminescencyjnych. Omówione podejście zaprezentujemy na przykładzie materiału zawierającego hetero-metaliczne połączenie koordynacyjne Eu(III)-Ag(I) z udziałem kompleksów $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ (Rys. 1), należące do szeroko przez nas badanej grupy luminoforów opartych na kompleksach cyjanowych metali.[1-4]



Rys. 1. Wizualizacja struktury krystalicznej badanego polimeru koordynacyjnego Eu(III)-Ag(I) reprezentowanego przez fragment $\{[\text{Eu}^{\text{III}}(\text{dppmO}_2)_3][\text{Ag}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}^+$ (dppmO_2 = ditlenek bis(difenylofosfino)metanu) (a) oraz eksperymentalne widmo luminescencji wraz z obliczonymi intensywnościami poszczególnych pasm (b).

1. J. J. Zakrzewski, K. Kumar, M. Zychowicz, R. Jankowski, M. Wyczęsany, B. Sieklucka, S. Ohkoshi, S. Chorazy, J. Phys. Chem. Lett. 12 (2021) 10558–10566.
2. J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, Y. Xin, H. Tokoro, S. Chorazy, S. Ohkoshi, Angew. Chem. Int. Ed. 62 (2023) e202306372.
3. J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Heczko, M. Zychowicz, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy, S. Ohkoshi, J. Am. Chem. Soc. 142 (2020) 3970–3979.
4. J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, V. Vieru, L. F. Chibotaru, K. Nakabayashi, S. Chorazy, S. Ohkoshi, Chem. Sci. 12 (2021) 730–741.

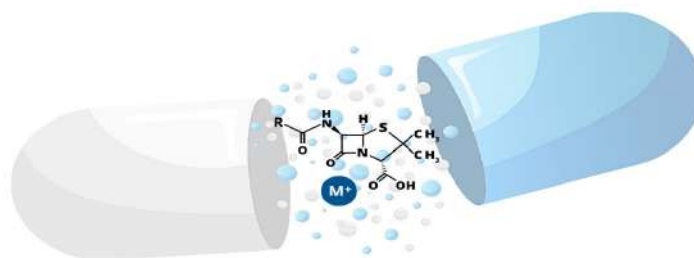


Właściwości kompleksów antybiotyków β -laktamowych z jonami metali bloku f: badania potencjometryczne oraz spektroskopowe

Justyna Frymark, Michał Zabiszak, Renata Jastrzab

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: justyna.frymark@amu.edu.pl

Antybiotyki β -laktamowe od wielu lat stanowią fundament terapii przeciwbakteryjnej, skutecznie zwalczając liczne infekcje bakteryjne [1,2]. Mechanizm ich działania opiera się na hamowaniu syntezy ściany komórkowej bakterii, co prowadzi do lizy komórki bakteryjnej [3]. Niestety, w ostatnich latach rosnąca antybiotykooporność, znacząco ogranicza skuteczność tych leków. Zjawisko to stanowi jedno z największych wyzwań współczesnej medycyny, wymuszając poszukiwanie innowacyjnych strategii w walce z opornymi patogenami [4]. Jednym z obiecujących podejść jest modyfikacja antybiotyków β -laktamowych poprzez tworzenie związków kompleksowych z jonami metali (Rysunek 1) [5]. Takie kompleksy mogą nie tylko zwiększać stabilność antybiotyków, ale również wzmacniać ich działanie przeciwbakteryjne poprzez mechanizmy obejmujące zakłócanie funkcji β -laktamaz oraz bezpośrednie oddziaływanie na strukturę komórkową bakterii.



Rys. 1. Model związków kompleksowych jonów metali z antybiotykami β -laktamowymi

Przeprowadzono reakcje kompleksowania w roztworach wodnych antybiotyków β -laktamowych z jonami metali bloku f. Na podstawie badań potencjometrycznych określono skład oraz stałe trwałości powstających kompleksów. Na podstawie otrzymanych wykresów dystrybucji form kompleksowych wyznaczono warunki pomiarowe dla metod spektroskopowych (UV-Vis, IR, luminescencja) w celu potwierdzenia procesu kompleksowania oraz identyfikacji wewnętrznej sfery koordynacyjnej tworzących się form kompleksowych.

1. Lima, L. M., Silva, B. N. M. da, Barbosa, G., Barreiro, E. J. Eur. J. Med. Chem., 2020, 208, 112829.
2. World Health Organization, Critically Important Antimicrobials for Human Medicine, 6th rev.; World Health Organization: Geneva, 2019.
3. Kohanski M.A., Dwyer D.J., Collins J.J. Nat. Rev. Microbiol. 2010;8(6):423-435.
4. Murray, C. J.; et al., The Lancet 2022, 399 (10325), 629–655.
5. M. Zabiszak, J. Frymark, K. Ogawa, M. Skrobańska, M. Nowak, R. Jastrzab, M. T. Kaczmarek, Coord. Chem. Rev. 2023, 493, 21326.

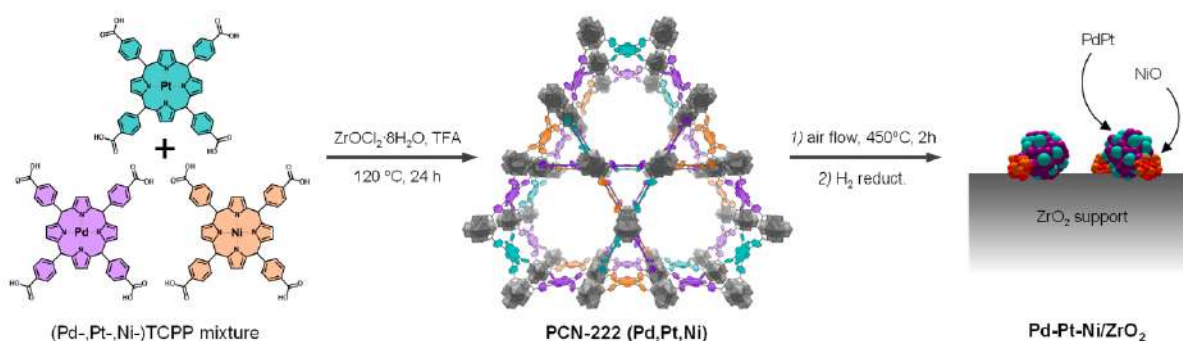


Sieci metaliczno-organiczne jako wielofunkcyjne prekursory do otrzymania wydajnych katalizatorów do produkcji wodoru

Magdalena Kozieł, Rodrigo GilSanMillan, Wojciech Bury

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Sieci metalicznoorganiczne (ang. *Metal-Organic Frameworks*) to nowa klasa krystalicznych materiałów porowatych o fascynujących strukturach i intrygujących właściwościach [1]. Sieci MOF prezentują ogromny potencjał aplikacyjny, zwłaszcza w katalizie heterogenicznej, dzięki dobrze zdefiniowanym strukturom krystalicznym, regularnej topologii porów, dużej powierzchni właściwej i możliwości ich dalszej modyfikacji. Materiały te są intensywnie wykorzystywane jako prekursory do syntezy materiałów porowatych, w tym węgli czy związków na bazie metali np. tlenków metali i ich hybryd [2].



Rys. 1. Dwuetapowa synteza katalizatorów otrzymanych w wyniku kalcynacji materiału MTV-MOF.

Celem pracy było zbadanie właściwości katalitycznych serii kompozytów ZrO_2/MO ($M = Ni, Pd, Pt$). Prekursorem wykorzystanym w procesie kalcynacji były pochodne materiału PCN-222, zawierające kationy M^{2+} skoordynowane w makrocyklu porfirynowym łącznika organicznego materiału MOF (rys. 1.). Następnie zbadano aktywność katalityczną uzyskanych kompozytów jako katalizatorów w hydrolizie aminoboranu, uwodornieniu 2-metylopiperydyny i dodekahydrokarazolu. W badaniach wykazano, że uzyskane układy bimetaliczne wykazują wyższą aktywność katalityczną, niż układy monometaliczne w tych reakcjach chemicznych [3].

1. Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H. L. *Metal–Organic Frameworks: Structures and Functional Applications*. Mater. Today **2018**, 27, 43–68.
2. Chen, Y.-Z.; Zhang, R.; Jiao, L.; Jiang, H.-L. *Metal–Organic Framework-Derived Porous Materials for Catalysis*. Coord. Chem. Rev. **2018**, 362, 1–23.
3. Gil-San-Millan, R.; Kozieł, M.; Bury, W. *Multivariate Porphyrinic MOFs as Precursors of Nan alloy Catalysts for Efficient Dehydrogenation of Hydrogen Molecular Carriers*. ACS Appl. Energy Mater. **2023**.



Ocena odporności na dezaktywację hydrotermalną nowej generacji katalizatora parowej konwersji CO.

Katarzyna Antoniak-Jurak, Anna Mrozek, Paweł Kowalik, Katarzyna Szkoda, Kamila Michalska, Robert Bicki, Ewelina Franczyk, Wiesław Próchniak

*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych
e-mail: katarzyna.antoniak@ins.lukasiewicz.gov.pl*

Szereg procesów jednostkowych, w tym procesów katalitycznych umożliwia wysokosprawne wytwarzanie podstawowych chemikaliów tj. amoniaku, metanolu, petrochemikaliów i ich pochodnych. Procesy te cechują się zwykle wysokim zapotrzebowaniem energetycznym i emisją znaczących ilości CO₂. W celu uzyskiwania odpowiedniego stosunku H₂/CO w gazach syntezowych dla wytwarzania: metanolu, węglowodorów (F-T), alkoholi OXO lub usuwania tlenku węgla z syngazu (wytwórnice amoniaku) oraz produkcji wodoru o wysokiej czystości (wodorownie) prowadzony jest proces redukcji pary wodnej tlenkiem węgla do ditlenku węgla i wodoru [1].

W pracy przedstawiono ocenę stopnia dezaktywacji hydrotermalnej nonokompozytowych (ZnO-ZnAl₂O₄) katalizatorów promotowanych alkaliami do procesów parowej konwersji CO prowadzonych przy obniżonym stosunku H₂O/C. Laboratoryjne warunki prowadzenia dezaktywacji nowej generacji katalizatorów HT-WGS symulujące długotrwałą ich pracę w rzeczywistych warunkach procesowych, określono za pomocą wcześniej opracowanej metodyki kontrolowanej dezaktywacji konwencjonalnych układów Fe-Cr-Cu odzwierciedlającej stan katalizatorów zużytych pobranych z reaktorów WTKCO po kilkuletniej eksploatacji [2]. Modelowe próbki katalizatorów po symulowanej dezaktywacji hydrotermalnej poddano kompleksowej ocenie właściwości fizykochemicznych wykorzystując szerokie spektrum technik eksperymentalnych tj. porozymetrii rtęciowa, XRD, TPD_CO₂, TPD_NH₃, SEM, STEM-EDS, TEM z FFT. Dodatkowo próbki świeże jak i po symulowanej dezaktywacji hydrotermalnej poddano porównawczej ocenie aktywności i selektywności z próbkami katalizatorów przemysłowych pobranych z reaktorów WTKCO po 7-letniej eksploatacji. Testy aktywności świeżych i dezaktywowanych katalizatorów HT-WGS przeprowadzono w Zastosowano 4-kanalowym reaktorze różniczkowym typu Tiomkina przy 2,5 MPa w szerokim zakresie temperatur i stosunku molowego H₂O/C.

Wykazano, że nowej generacji katalizatory HT-WGS wykazują znacznie mniejszą podatność na spiekanie niż konwencjonalne układy Fe-Cr-Cu. Ponadto uzyskano wysoki poziom aktywności oraz wyraźnie wyższy poziom selektywności układów ZnO-ZnAl₂O₄ promowanych alkaliami w porównaniu do układów konwencjonalnych (Fe-Cr-Cu). W przypadku standardowego katalizatora obserwuje się tworzenie znacznych ilości produktów ubocznych w procesie HT-WGS przy obniżonym stosunku H₂O/C (~2,6) w zakresie temperatur powyżej 390 °C. Prowadzenie procesu parowej konwersji CO w takich warunkach w obecności nowej generacji katalizatora HT-WGS nie powoduje powstawania produktów ubocznych w zakresie 330–420 °C. Wyjątkowa zdolność nowego katalizatora HT-WGS do pracy przy niskich stosunkach H₂O/C daje szansę na osiągnięcie szeregu korzyści technologicznych.

Opracowana metoda stanowi cenne narzędzie badawcze do symulowania dezaktywacji hydrotermalnej (związanej głównie z panującą temperaturą i prężnością pary wodnej) katalizatorów w warunkach laboratoryjnych. Dzięki czemu możliwe jest wywołanie zmian kluczowych parametrów nowych katalizatorów w stopniu podobnym jak ma to miejsce w przypadku standardowego katalizatora HT-WGS eksploatowanego w rzeczywistych warunkach procesowych.

Podziękowania: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu LIDER/10/0062/L-12/20/NCBR/2021

1. Calvin H. Bartholomew, Robert J. Farrauto; Fundamentals of industrial catalytic processes, Wiley-Interscience, 2006
2. K. Antoniak-Jurak, P. Kowalik, E. Franczyk, K. Michalska, R. Bicki, W. Próchniak, Fuel 2024, 358, 129758

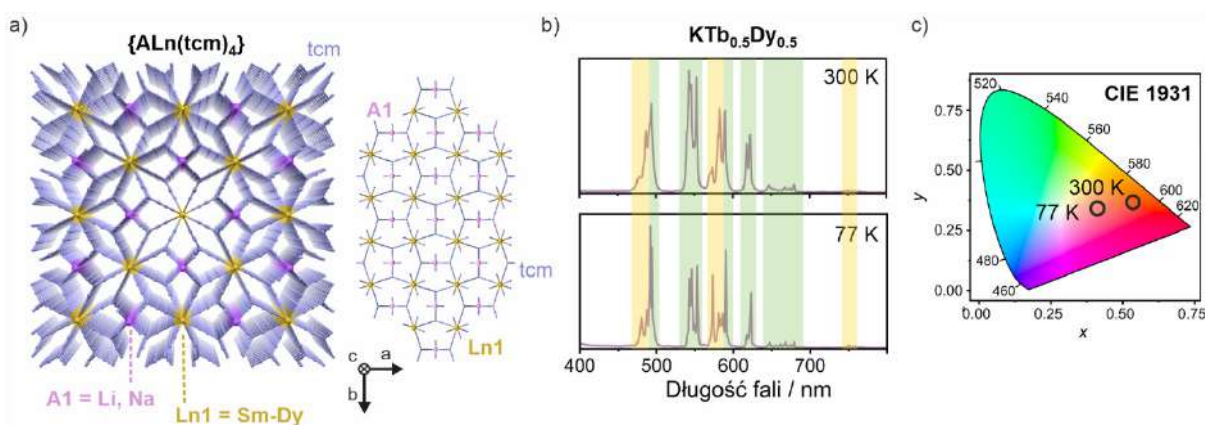


Projektowanie termometrów luminescencyjnych w oparciu o heterometaliczne sieci koordynacyjne $s-f-f'$ z udziałem tricyjanometanianu

Mikołaj Graff, Michał Liberka, Szymon Chorąży

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: mikolaj.graff@student.uj.edu.pl

Materiały fotoluminescencyjne, w których emisja światła jest indukowana absorpcją fotonów, budzą szerokie zainteresowanie ze względu na swoje szerokie spektrum zastosowań.¹ W kontekście konstrukcji tych materiałów, szczególnie interesujące są trójwartościowe jony lantanowców (Ln^{3+}), które charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym fotoluminescencją związaną z przejściami elektronowymi $f-f$ lub $d-f$.^{2,3} W naszych badaniach, skupiliśmy się na zastosowaniu organicznych jonów tricyjanometanianowych (tcm^-), $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ jako łączników molekularnych w syntezie nowych materiałów zbudowanych z heterometalicznych sieci koordynacyjnych $s-f$ i $s-f-f'$ zawierającej jony metali alkalicznych oraz lantanowców.⁴ Poprzez odpowiedni dobór molekularnych bloków budulcowych, otrzymaliśmy w postaci krystalicznej nowej systemy koordynacyjne $s-f$: (a) sieci koordynacyjne typu $\{\text{A}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{tcm})_4\}$ (ALn , gdzie $\text{A} = \text{Li}$ lub Na ; $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Ho}$) oraz (b) typu $\{\text{A}^{\text{I}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{tcm})_4(\text{H}_2\text{O})\}$ (ALn , gdzie $\text{A} = \text{Li}-\text{Rb}$ oraz $\text{Ln} = \text{Ce}-\text{Nd}$ lub $\text{A} = \text{K}-\text{Rb}$ oraz $\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Ho}$), a także (c) układy warstwowe o ogólnym wzorze $(\text{NH}_4)\{\text{Ln}(\text{tcm})_4(\text{H}_2\text{O})\}$ (NH_4Ln , gdzie $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}-\text{Dy}$). Spośród otrzymanych materiałów, związki zawierające $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ oraz $\text{Dy}(\text{III})$ wykazują fotoluminescencję charakterystyczną dla danego jonu lantanowca, przy czym w przypadku związków opartych na Sm , Tb i Dy zaobserwowano ponadto sensybilizację ich luminescencji poprzez transfer energii od łączników tcm^- do jonu lantanowca. W drugiej części zsyntezowano analogiczne heterotrimetaliczne sieci koordynacyjne $s-f-f'$, zawierające jony K^+ oraz mieszaniny (1:1) dwóch lantanowców, m. in. Ce/Tb ($\text{KCe}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$), Sm/Tb ($\text{KSm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$) oraz Tb/Dy ($\text{KTb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$), których właściwości emisyjne zbadano pod kątem zastosowania w termometrii optycznej ze względu na temperaturowo zależny stosunek intensywności dwóch składowych emisji pochodzących od wprowadzonych jonów lantanowców (Rys. 1).⁵



Rys. 1. (a) Struktura krystaliczna układów koordynacyjnych ALn o wzorze ogólnym $\{\text{ALn}(\text{tcm})_4\}$, (b) widma emisji $\text{KSm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$ zmierzone w 300 i 77 K przy długości fali wzbudzenia 320 nm, na których kolorowymi polami wskazano pasma emisji związane z przejściami elektronowymi $f-f$ w obrębie odpowiednich lantanowców (zielonym - Tb^{III} , żółtym - Dy^{III}), oraz (c) diagram chromatyczności CIE 1931 obrazujący wynikający z sumy tych przejść kolor emisji.

1. L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, B. Julian-Lopez, P. Escribano, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 536.
2. J. J. Zakrzewski, M. Liberka, M. Zychowicz, S. Chorazy, Inorg. Chem. Front. 2021, 8, 452.
3. R. Jankowski, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, S. Ohkoshi, S. Chorazy, B. Sieklucka, J. Mater. Chem. C 2021, 9, 10705.
4. R. Srinivasan, S. Tragl, H.-J. Mayer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 1075.
5. J. Rocha, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, Chem. Eur. J. 2016, 22, 14782.



Konwersja plastików w produkty o wartości dodanej. Czy możemy skorzystać z oferty katalizatorów procesu fluidalnego krakingu ropy naftowej ?

O. Rogala, K.A. Tarach, K. Zawadziński, K. Góra-Marek

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
e-mail: kamil.zawadzinski@student@uj.edu.pl*

Zeolity to mikroporowate krystaliczne glinokrzemiany, które ze względu swą unikalną strukturę i zdefiniowana porowatość, obecność mocnych centrów protonowych oraz zdolność przesiewania molekularnego i wymiany jonowej, są szeroko stosowane w procesach adsorpcji, katalizy oraz wymiany jonowej. Zeolity syntetyzuje się w warunkach hydrotermalnych, stosując amorficzny żel glinokrzemianowy jako materiał wyjściowy. Czasami jednak, w trakcie krystalizacji zeolitu, utworzenie fazy zeolitowej jest poprzedzone inną fazą. Ta konwersja jednego zeolitu w drugi, czyli transformacja zeolit-zeolit jest uznawana za alternatywną strategię syntezy zeolitów. Metoda ta stanowi atrakcyjny obszar badawczy, ponieważ może dostarczyć informacji o mechanizmie krystalizacji, a także stanowi znakomitą metodę syntezy struktur, których nie można otrzymać w sposób konwencjonalny.

Wśród dostępnych opcji waloryzacji odpadów tworzyw sztucznych za najbardziej obiecujące metody uważa się technologie pirolizy, w szczególności katalityczny recykling chemiczny, który pozwala na produkcję paliw lub odzysk monomerów w oparciu o odpowiedni dobór katalizatora.

W naszych badaniach wykazaliśmy, iż zeolit *BEA otrzymany poprzez konwersję zeolitu Y (FAU) stanowi alternatywę dla mezoporowatego zeolitu *BEA otrzymanego na drodze desilikacji. Efektywność procesu krakingu polietylenu (LDPE) oraz polistyrenu (PS) jest bowiem funkcją specjacji oraz dostępności centrów kwasowych, a te stanowią nieodłączną cechę mikroporowatej struktury. Mezoporowatość wygenerowana w zeolicie *BEA korzystnie wpływa na kraking LDPE i PS jedynie jeśli moc kwasowa centrów protonowych nie zostaje zredukowana do poziomu 80% pierwotnej mocy centrów. Dalsza redukcja mocy centrów niweluje korzystny efekt mezoporowatości (korzystny dla dyfuzji dużych cząsteczek polimeru). Tym samym dla efektywnego krakingu tworzyw sztucznych konieczna jest optymalizacja obu parametrów: dostępności centrów (mezoporowatość) oraz ich mocy kwasowej.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana w ramach Grantu nr 2021/43/B/ST4/00307 ze środków Narodowego Centrum Nauki.



Badania strukturalne związków anionów $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ z trójdatnimi kationami metali bloku f

Monika Sternal^{1,2}, Maciej Hodorowicz¹, Janusz Szklarzewicz¹

¹ Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zespół Chemii Koordynacyjnej,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

² Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych,
ul. Prof. St. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Polska
e-mail: monika.sternal@doctoral.uj.edu.pl

Przeprowadzono syntezy 11 nowych związków kompleksowych trójdatnich kationów lantanowców takich jak La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} z anionami $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$. Pośród tej grupy nowych układów osiem zawiera w strukturze anion $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$, a w strukturach trzech pozostałych znajdują się zarówno aniony $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$, jak i $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$. Dodatkowo w oparciu o dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na monokryształy wyznaczono ich struktury krystaliczne.

W oparciu o walory strukturalne badane układy podzielono na trzy grupy, a kryterium podziału stanowiła obecność lub brak w strukturze dodatkowych, jednowymiarowych anionów, takich jak NO_3^- , czy Cl^- . Zatem grupę 1 stanowią trzy związki, z kationami Pr^{3+} , Dy^{3+} oraz Tm^{3+} , w których strukturach nie stwierdzono obecności ani anionu chlorkowego, ani azotanowego(V). Co szczególnie ciekawe w połączeniach tych ładunek kationu lantanowca jest kompensowany przez dwa kationy heksacyjanowolframianowe, $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$. Do grupy 2 przyporządkowano związki, w których strukturze oprócz kationu lantanowca – La^{3+} i Nd^{3+} występują aniony $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i NO_3^- , a grupę trzecią stanowią połączenia kationów lantanowców (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) i anionu $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z dodatkowym anionem chlorkowym.

Struktury badanych związków oparte są na występujących połączeniach mostkowych pomiędzy atomami wolframu, a kationami lantanowców, tworzone przez ligandy CN^- . Dzięki tworzeniu mostków cyjanowych, omawiane układy charakteryzują się różną wymiarowością i można wśród nich wyróżnić związki zawierające izolowane cząsteczki (Tm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+}), jednowymiarowe wstęgi (Ln^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+}) i łańcuchy (Er^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}), jak również układy dwuwymiarowe (Nd^{3+}). W przypadku związku z kationem Pr^{3+} , tylko jeden anion heksacyjanowolframianowy tworzy połączenie mostkowe z kationem, natomiast drugi anion jest wolny.

1. J. Szklarzewicz, A. Samotus, *Transition Metal Chemistry*, 1988, 13(1), 69-71
2. M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *CrystEngComm*, 2020, 22, 399
3. M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *CrystEngComm*, 2021, 23, 4301
4. M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *CrystEngComm*, 2021, 23, 1207
5. M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *Polyhedron*, 2021, 207, 115369
6. M. Hodorowicz, M. Sternal, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *J. Mol. Struct.*, 2023, 1284, 135374



Wpływ dodatku halogenku lub metalu alkalicznego na wymiary i geometrię sieci zawierającej wielokleszczowe ligandy w kompleksie bimetalicznym $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]$

Weronika Bogdał^{1,2}, Maciej Hodorowicz¹, Anna Jurowska¹, Janusz Szklarzewicz¹

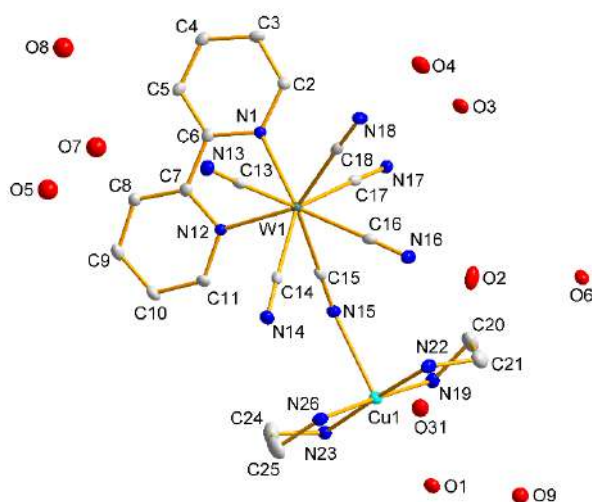
¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

²Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych,
ul. Prof. St. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
e-mail: weronika.bogdal@doctoral.uj.edu.pl

W ostatnich latach intensywnie badane są związki kompleksowe z ligandami cyjanowymi, a szczególnie zawierające także inne ligandy organiczne jak 2,2'-bipirydynę lub 1,10-fenantrolinę. Są one najczęściej wykorzystywane do tworzenia układów bimetalicznych i otrzymywania nowoczesnych materiałów, głównie magnesów molekularnych. [1] Bardzo interesującymi przykładami takich związków, są sole jonu $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$, a ich analiza, zarówno połączeń z prostymi kationami jak i układów heterokationowych, doprowadziła do stwierdzenia, że struktura anionu wolframu(IV) nie zmienia się w zależności od dodanego kationu. [2, 3]

Tymczasem badania nad niskowymiarowymi magnesami molekularnymi doprowadziły do wniosków, że ograniczyć wymiarowość sieci koordynacyjnej i zapobiec tworzeniu się układów warstwowych można dzięki użyciu ligandów wielokleszczowych i tym samym zmniejszeniu zdolności koordynacyjnych atomu centralnego. Najczęściej stosuje się takie ligandy jak etylenodiamina czy trietylenotetramina, które dodatkowo powodują zwiększenie różnorodności powstających struktur. [4, 5]

W naszych badaniach sprawdziliśmy jak dodanie prostych kationów (Li^+ , Na^+ , K^+) lub anionów nieorganicznych (Cl^- , Br^-) wpłynie na układ zbudowany z anionu $[\text{W}(\text{CN})_6(\text{bpy})]^{2-}$ oraz kompleksowego kationu miedzi(II), którego zdolności koordynacyjne zostały zredukowane przez połączenie z wielokleszczowym ligandem, etylenodiaminą (Rysunek 1).



Rys. 1. Jednostka asymetryczna komórki elementarnej kompleksu, który poddawano modyfikacjom.

1. M.-G. Alexandru, D. Visinescu, S. Shova, M. Andruh, F. Lloret and M. Julve, Eur. J. Inorg. Chem., 2018, 360.
2. M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, CrystEngComm, 2021, 23, 4301.
3. M. Hodorowicz, J. Szklarzewicz, A. Jurowska, Cryst. Growth Des., 2022, 22, 5036.
4. Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, I. Ijjaali, J. A. Ibers, Inorg. Chem., 2001, 40, 6320.
5. K. A. Brylev, Y. V. Mironov, N. G. Naumov, V. E. Fedorov, J. A. Ibers, Inorg. Chem., 2004, 43, 4833.



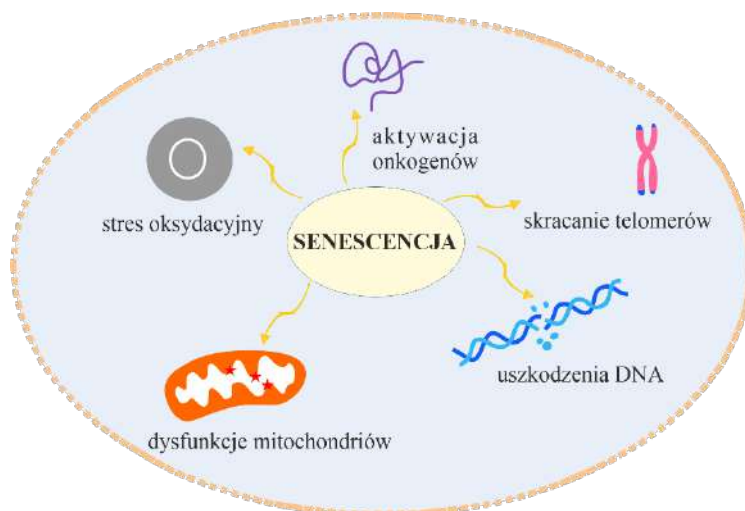
Wyrowadzenie modeli *in vitro* senescentnych komórek śródbłonna

Ewelina Bieszczad-Żak^{1,2}, Olga Mazuryk¹, Grażyna Stochel¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, Kraków

²Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Łojasiewicza 11, Uniwersytet Jagielloński, Kraków
ewelina.bieszczad@doctoral.uj.edu.pl

Starzenie komórkowe, zwane również senescencją, jest kluczowym elementem biologicznego rozwoju organizmów wielokomórkowych. Wyróżnia się kilka jej typów, w tym senescencję replikacyjną, wynikającą ze skracania telomerów podczas podziałów komórkowych, co prowadzi do stopniowego osłabienia funkcji tkanek i narządów, oraz senescencję indukowaną stresem (SIPS), wywoływaną m.in. stresem oksydacyjnym, uszkodzeniem DNA czy dysfunkcją mitochondriów. Komórki senescentne charakteryzują się specyficznym fenotypem, w tym pojawieniem się wielojądrowych komórek z powiększonymi jądrami¹.



Rys. 1. Czynniki wywołujące senescencję komórkową.

Senescencja komórek śródbłonkowych jest kluczowym czynnikiem prowadzącym do ich dysfunkcji, co z kolei przyczynia się do rozwoju chorób związanych z wiekiem. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowych modeli *in vitro* senescentnych komórek śródbłonna, wykorzystując linię komórkową ludzkiego śródbłonna mikronaczyniowego HMEC-1. W badaniach zastosowano doksorubicynę, cisplatynę, nadtlenek tert-butyli i hydroksymocznik do indukcji senescencji komórkowej. Zastosowano nietoksyczne stężenia badanych związków, a żywotność komórek oceniano za pomocą testu opartego na rezazuryinie. Osiągnięcie senescencji potwierdzono poprzez ocenę aktywności enzymatycznej β -galaktozydazy, charakterystycznej dla komórek senescentnych i powszechnie stosowanej jako marker starzenia, oraz analizę cyklu komórkowego zarówno komórek normalnych, jak i senescentnych. Opracowanie nowych modeli *in vitro* senescencji komórkowej śródbłonna umożliwi lepsze zrozumienie procesu senescencji oraz identyfikację nowych celów terapeutycznych pozwalających na poprawę stanu życia.

Podziękowanie: Autorzy pragną podziękować Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe w ramach grantu OPUS 2019/35/B/ST4/04266.

1. Fang Y, Gong AY, Haller ST, Dworkin LD, Liu Z, Gong R. The ageing kidney: Molecular mechanisms and clinical implications. *Ageing Res Rev.* 2020;63:101151. doi:10.1016/j.arr.2020.101151



Spektroskopowe i chromatograficzne badania koks na zeolicie ZSM-5

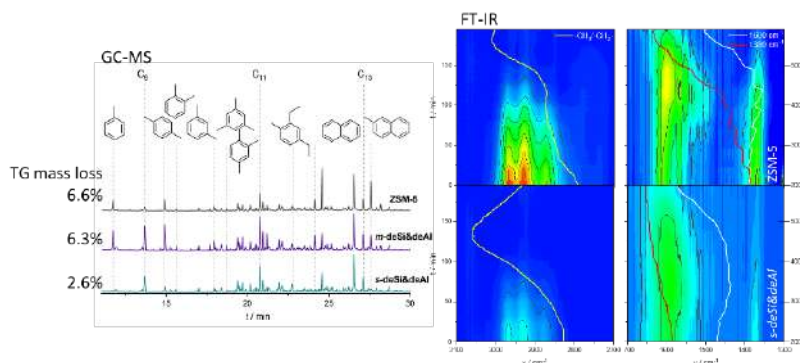
K. Tarach¹, O. Rogala¹, A. Kordek¹, M. Smoliło-Utrata¹, J. Martínez-Triguero², F. Rey²,
K. Góra-Marek¹,

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

²Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València – Consejo Superior de Investigaciones Científicas (UPV-CSIC), Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Hiszpania, karolina.tarach@uj.edu.pl

Podczas transformacji węglowodorów z wykorzystaniem katalizatorów zeolitywych, ich aktywność spada wraz z upływem czasu. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest powstawanie poliaromatycznych związków węglowodorów, które zatrują katalizatory. Charakter powstałego koks i jego lokalizacja wpływają na dostęp do centrów aktywnych, szczególnie jeśli blokują wejścia do mikroporów. Dlatego też, znalezienie związku pomiędzy naturą i lokalizacją związków koks a właściwościami teksturalnymi i kwasowymi katalizatora zeolitowego jest szczególnie istotne. Pozwoli to na projektowanie efektywniejszych katalizatorów zeolitywych o długiej żywotności.

Właściwości związków tworzących koks badano z pomocą termoprogramowanego utleniania z wykorzystaniem spektroskopii IR i UV-vis w celu śledzenia powierzchni katalizatora oraz spektrometrii masowej w celu identyfikacji produktów utleniania. Z kolei badania termogravimetryczne umożliwiły określić ubytku masy podczas usuwania związków koks z powierzchni katalizatora, a analiza chromatograficzna z detekcją mas wyekstrahowanego koks dostarczyła informacji o składzie. Katalizatory ZSM-5 zostały zatrute w reakcji oligomeryzacji etyleny prowadzonej w temperaturze 325 °C przez 15 h przy obciążeniu 5000 ml C₂H₄/(g_{kat}·h). Katalizatory zmodyfikowano za pomocą sekwencyjnych procesów desilikacji (0,6 M lub 0,8 M NaOH, 65°C, 30 min) i dealuminacji (0,1 M lub 0,2 M HNO₃, 65°C, 2 h). Największą aktywność i najszybszą dezaktywację wykazały mikroporowate katalizatory ZSM-5. Łagodnie modyfikowany m-deSi&deAl wykazywał powolniejszą dezaktywację, a s-deSi&deAl umożliwił stałą konwersję na umiarkowanym poziomie bez znaczącego spadku aktywności.



Rys. 1. Chromatogramy GC-MS koks ekstrahowanego ze zużytych katalizatorów (po lewej), widok z góry na widma zarejestrowane podczas utleniania koks nad substancją macierzystą i s-deSi&deAl (po prawej).

Analiza spektroskopowa FT-IR dostarczyła informacji na temat natury związków tworzących koks. W wyniku reakcji kondensacji wytworzone zostały kationy olefinowe C₆H₇⁺ (CH₂=CH-CH=CH]CH=CH]CH⁺) lub cykliczne jony alkenylokarbenowe C₆H₉⁺ i polimetylobenzeny. Zeolit modyfikowany s-deSi&deAl charakteryzował się najniższą zawartością koks i mniejszą ilością związków aromatycznych, przy wyższej zawartości olefin. Umiarkowana aktywność katalityczna i niska zawartość koks s-deSi&deAl mogą zapewnić odpowiednią równowagę pomiędzy aktywnością i żywotnością katalizatora.

Podziękowanie: Badania zrealizowane w ramach grantu (2020/37/B/ST4/01215) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Sekcja 03

Chemia bioorganiczna, biologiczna i medyczna





Immunologiczne Punkty Kontrolne i Poznański Czerwiec '56: Kontrola na Styku

Sylwia Rodziewicz-Motowidło

*Katedra Chemii Biomedycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: s.rodziewicz-motowidlo@ug.edu.pl*

Immunologiczne punkty kontrolne (IPK) pełnią kluczową rolę w regulacji odpowiedzi układu odpornościowego. Na poziomie molekularnym IPK obejmują receptor PD-1 oraz ligand PD-L1, a także białka takie jak BTLA i HVEM czy TNF α i TNFR2. Te białka, tworząc kompleksy, działają jak hamulce, które modulują aktywność limfocytów T, zapobiegając zbyt agresywnym reakcjom immunologicznym. Nowotwory skutecznie wykorzystują te mechanizmy do unikania rozpoznania i ich eliminacji przez układ odpornościowy, tworząc immunosupresyjne mikrośrodowisko. Terapie blokujące punkty kontrolne, znane jako inhibitory punktów kontrolnych, stanowią fundament nowoczesnej onkologii, umożliwiając reaktywację układu odpornościowego w celu zwalczania nowotworów.

Podobnie, społeczeństwo może być postrzegane jako organizm, w którym różne mechanizmy kontrolne regulują jego funkcjonowanie i stabilność. W kontekście historycznym, Poznański Czerwiec '56 można uznać za moment, w którym społeczne „punkty kontrolne” zostały przekroczone, prowadząc do masowego powstania przeciwko represyjnemu systemowi politycznemu. Wydarzenia te symbolizują reakcję społeczeństwa na zbyt silne ograniczenia wolności i praw, analogicznie do reakcji układu immunologicznego na obecność nowotworu.

Porównanie mechanizmów immunologicznych z wydarzeniami Poznańskiego Czerwca '56 pozwala na głębsze zrozumienie dynamiki kontroli i reakcji w różnych systemach – biologicznym i społecznym. Tak jak nowotwory wykorzystują punkty kontrolne do unikania odpowiedzi immunologicznej, tak autorytarne reżimy mogą próbować tłumić reakcje społeczeństwa na nadużycia władzy. Jednak przekroczenie krytycznego progu prowadzi do aktywacji mechanizmów obronnych, zarówno w przypadku układu odpornościowego, jak i ruchów społecznych.

W czasie wykładu przedstawione zostaną analogie między immunologicznymi punktami kontrolnymi a mechanizmami kontroli społecznej, ilustrowane wydarzeniami Poznańskiego Czerwca '56.

Podziękowanie: Praca została zrealizowana przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki, grant OPUS21 nr 2021/41/B/NZ7/03312.



„Razem można więcej”, czyli o dimerach triterpenowych - metody syntezy i aktywność farmakologiczna

Barbara Bednarczyk-Cwynar^{1,2}

¹*Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny
Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Coll. Pharmaceuticum 2 (CP.2),
Rokietnicka 3, 60–806 Poznań;
e-mail: bcwynar@ump.edu.pl;*

²*Centrum Innowacyjnej Technologii Farmaceutycznej (CITF), [Rokietnicka 3, 60–806 Poznań.](http://www.citf.ump.edu.pl)*

Idea dimeryzacji triterpenów wywodzi się z natury – znane są liczne związki o takim charakterze, np. laktidy hydroksykwasów karboksylowych, dwucukry, dwuaminokwasy, itd. Również w świecie triterpenów znane są związki o charakterze dimerów, głównie z rodziny ksuksuaryn, izoksuksuaryn i ich licznych izomerów. Dimeryzacja to jedna z najbardziej obiecujących metod projektowania i syntezy nowych struktur wiodących i może prowadzić do otrzymania substancji o wysokiej aktywności farmakologicznej.

Dimery triterpenowe mogą być otrzymane z wykorzystaniem: (1) atomu węgla w pozycji 3, grupy hydroksylowej w pozycji 3, (2) atomu węgla w pozycji 2, (3) grupy karboksylowej w pozycji 17, (4) atomów lub grup funkcyjnych w innych pozycjach. Otrzymane triterpenowe pochodne dimeryczne wykazują przede wszystkim aktywność cytotoksyczną, antywirusową, przeciwzapalną, przeciwcukrzycową i inne.

Doskonałym ugrupowaniem pozwalającym na syntezę dimerów jest grupa -COOH, występująca w cząsteczce licznych triterpenów, m.in. kwasu oleanolowego. Opierając się o dane literaturowe i własne doświadczenie naukowe, opracowano prostą, wydajną i wysoce ekonomiczną metodę syntezy triterpenowych pochodnych o charakterze dimerów. Otrzymane związki, o udowodnionej budowie, poddano badaniom pod kątem ich aktywności cytotoksycznej i antyoksydacyjnej. Otrzymane wyniki wykazały, że niemal wszystkie związki są wysoko aktywnymi czynnikami cytotoksycznymi, a niektóre dimery o krótkich mostkach wykazują wysoką aktywność antyoksydacyjną [1].

1. A. Gunther, P. Zalewski, S. Sip, P. Ruszkowski, B. Bednarczyk-Cwynar, *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 6989.



Mini białka – struktury i funkcje

Łukasz Berlicki

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Minibiałka są zdefiniowane jako oligopeptydy o masie cząsteczkowej nieprzekraczającej 10 kDa, które tworzą stabilne struktury trzeciorzędowe.¹ Pomimo tego, że znane są minibiałka zarówno naturalne jak i zaprojektowane *de novo*, oczywistym jest, że świat minibiałek jest daleki od pełnego poznania. Co ważne, wykazano dotychczas wysoki potencjał minibiałek w konstrukcji cząsteczek funkcjonalnych, w tym o właściwościach przeciwwirusowych, przeciwnowotworowych i przeciwbólowych.² Jednakże różnorodność strukturalna minibiałek stwarza możliwości dla tworzenia cząsteczek o wielu różnorodnych funkcjach.

Na wykładzie zostaną zaprezentowane nowe strategie konstrukcji funkcjonalnych minibiałek. W szczególności, przedyskutowane zostaną minibiałka zawierające niekanoniczne struktury drugorzędowe indukowane resztami β -aminokwasowymi.^{3,4,5} Ponadto, przedstawione zostanie zastosowanie rusztowań minibiałkowych w celu opracowania struktur aktywnych biologicznie oraz enzymopodobnych katalizatorów.⁶ Po pierwsze, minibiałka posłużyły do opracowania inhibitorów oddziaływania białko-białko, mianowicie PD1-PDL1, które jest celem molekularnym w immunoterapii nowotworów. Po drugie, na bazie minibiałka MvaT, skonstruowano sztuczną retroaldolazę, której aktywność katalityczna była skorelowana nie tylko z budową miejsca aktywnego, ale także z rozkładem ładunku na powierzchni minibiałka.

1. A. Abacki, *Pol. J. Chem.* 2005, 77, 2405
2. Ożga, K.; Berlicki, Ł. *ACS Bio Med Chem Au* 2022, 2, 316.
3. Ciesiołkiewicz, A.; Lizandra Perez, J.; Berlicki, Ł. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2022, 71, 128806.
4. Bejger, M.; Fortuna, P.; Drewniak-Świtalska, M.; Plewka, J.; Rypniewski, W.; Berlicki, Ł. *Chem. Commun.* 2021, 57, 6015.
5. Drewniak-Świtalska, M.; Barycza, B.; Rudzińska-Szostak, E.; Morawiak, P.; Berlicki, Ł. *Org. Biomol. Chem.* 2021, 19, 4272.
6. Kovalenko, V.; Rudzińska-Szostak, E.; Slepokura, K.; Berlicki, Ł. *J. Org. Chem.* 2024, 89, 4760.
7. Ożga, K.; Berlicki, Ł. *ACS Cat.* 2022, 12, 15424.



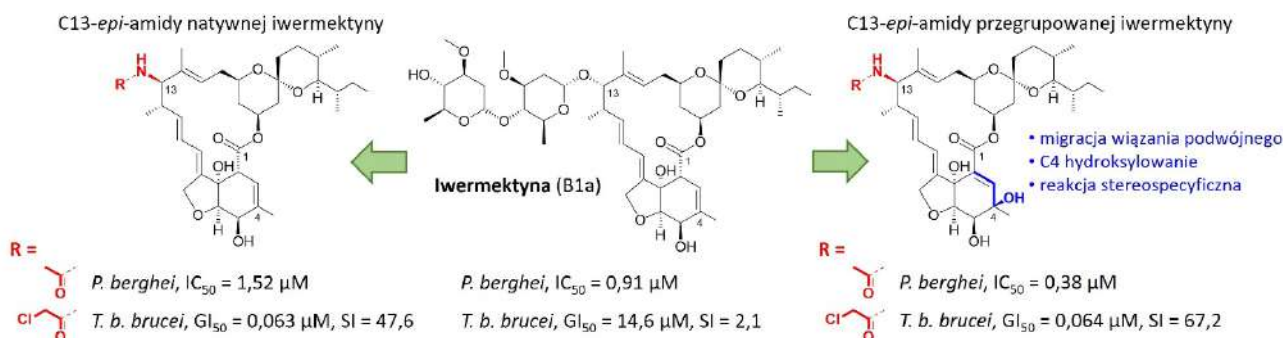
Synteza i analiza właściwości biologicznych amidowych pochodnych „cudownego leku” – iwermektyny

Adam Huczyński¹, Michał Sulik¹, Michał Antoszczak¹

¹Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, e-mail: adhucz@amu.edu.pl

Iwermektyna to 16-członowy lakton, który zrewolucjonizował światową medycynę, umożliwiając leczenie chorób pasożytniczych niosących wcześniej pewną śmierć. Związek ten znajduje się obecnie na „Liście leków podstawowych Światowej Organizacji Zdrowia” i jest powszechnie stosowany nie tylko w medycynie, ale również w weterynarii [1]. Za odkrycie oraz badania nad tym „cudownym lekiem” przyznano w 2015 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie fizjologii/medycyny. Oprócz niezwyklej właściwości przeciwpasożytniczych, niedawno wykazano, że związek ten wykazuje również wysoką aktywność przeciwnowotworową wobec różnych linii komórek nowotworowych, dzięki czemu może być ona interesującą strukturą wiodącą w poszukiwaniu nowych leków onkologicznych na drodze syntezy chemicznej [1–2].

W wyniku serii chemo- oraz regioselektywnych przekształceń szkieletu iwermektyny otrzymano serię diastereoizomerycznych produktów, o dużej różnorodności strukturalnej. Przełomowym odkryciem było opracowanie nieznannej wcześniej reakcji przegrupowania szkieletu iwermektyny. Zastosowanie tej stereospecyficznej transformacji umożliwiło otrzymanie serii podwójnie modyfikowanych analogów iwermektyny [3]. Wszystkie otrzymane pochodne zostały zbadane pod kątem ich aktywności biologicznej (przeciwnowotworowej oraz przeciwpasożytniczej) we współpracy krajowej oraz międzynarodowej. Warto wspomnieć, że analiza właściwości przeciwnowotworowych pochodnych iwermektyny została przeprowadzona po raz pierwszy. W wyniku badań stwierdzono, że niektóre z analogów (w tym pochodne otrzymane w wyniku nowo opracowanego przegrupowania iwermektyny) wykazują wyższą aktywność przeciwnowotworową i/lub wyższą selektywność działania niż związek wyjściowy. Z kolei badania nad aktywnością przeciwpasożytniczą wykazały, że niektóre z otrzymanych amidów okazały się nawet 230-krotnie bardziej aktywne wobec pasożytów wywołujących śpiączkę afrykańską (*T. b. Brucei*), oraz kilkukrotnie bardziej aktywne wobec pasożytów wywołujących malarię (*P. berghei*) niż niemodyfikowana iwermektyna (Rys. 1) [3].



Rys. 1. Aktywność przeciwpasożytnicza amidowych pochodnych iwermektyny [3].

Podziękowanie: Badania sfinansowane zostały przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu Diamentowy Grant nr 0159/DIA/2020/49.

1. M. Sulik, M. Antoszczak, A. Huczyński, D. Steverding, Eur. J. Med. Chem. 2023, 261, 115838.
2. M. Antoszczak, A. Markowska, J. Markowska, A. Huczyński, Eur. J. Pharmacol., 2020 866, 172784.
3. M. Sulik, D. Fontinha, D. Steverding, S. Sobczak, M. Antoszczak, M. Prudêncio, A. Huczyński, Eur. J. Med. Chem. 2024, 263, 115951.

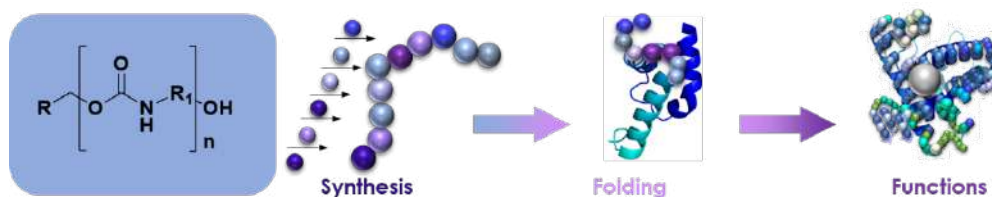


Aminokwasy jako składniki budulcowe poliuretanów o zdefiniowanej sekwencji merów – synteza i właściwości

Róża Szweda

Uniwersytet Adama Mickiewicza, Centrum Zaawansowanych Technologii, Laboratorium Programowalnych Polimerów, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

Na przestrzeni ostatniej dekady postęp w syntezie polimerów umożliwił kontrolę sekwencji merów w łańcuchu, torując drogę do opracowywania abiotycznych polimerów o zdefiniowanej sekwencji merów [1]. Jednak, aby naśladować funkcjonalności biopolimerów, należy także uwzględnić stereokontrolę — kluczową cechę makrocząsteczek biologicznych [2]. W ramach niniejszej pracy omówię syntetyczne podejście do wytwarzania poliuretanów o dyskretnych strukturach chemicznych na bazie naturalnych aminokwasów. Nasze badania rzucają światło na związek pomiędzy sekwencją a strukturą polimerów, co możemy wykorzystać do programowania i precyzyjnej kontroli właściwości polimerów. Uzyskane wyniki pokazały, że stereokontrolowane poliuretany mogą tworzyć struktury drugorzędowe i agregować do struktur wyższego rzędu np. tworzyć supramolekularne żele wrażliwe na zmiany temperatury. Kontrola struktury polimerów na poziomie sekwencji otwiera nowe ścieżki projektowania i otrzymywania polimerów biomimetycznych o funkcjonalnościach przypominających te, które charakteryzują żywą materię (Rys. 1).



Rys. 1. Poliuretany o zdefiniowanej sekwencji merów, które mimikują funkcje naturalnych protein.

Podziękowanie: Badania zrealizowane przy wsparciu finansowym z projektu: OPUS LAP No 2021/43/I/ST4/01294. Obliczenia wykonano zasobach WCSS.

1. E. Laurent, R. Szweda, JF. Lutz, Synthetic Polymers with Finely Regulated Monomer Sequences: Properties and Emerging Applications. In *Macromolecular Engineering* (eds N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, K. Matyjaszewski and M. Muthukumar). 2022, pp 1–34.
2. R. Szweda, *Prog Polym Sci*, 2023, 145, 101737.



Chemicznie modyfikowane mRNA do zastosowań terapeutycznych

Jacek Jemielity

Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski

Od kilkudziesięciu lat naukowcy z całego świata starają się odkryć skuteczne metody walki z chorobami trudnymi do leczenia tradycyjnymi metodami, takimi jak nowotwory, genetyczne choroby rzadkie. Nadzieją na poprawę tej sytuacji jest tzw. terapia genowa, w której środek leczniczy dostarczany jest w postaci przepisu genetycznego, który następnie ulega ekspresji w komórkach pacjenta. W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono w tym kontekście informacyjnemu RNA (mRNA), które jest genetycznym przepisem na konkretne białko. Swego rodzaju zwieńczeniem tych wysiłków było opracowanie szczepionek mRNA przeciwko koronawirusowi, które jako pierwsze zostały zatwierdzone do powszechnego stosowania. Na drodze do skutecznych terapii opartych na mRNA pojawiło się wiele problemów, które udało się rozwiązać, ale jest też miejsce na ulepszenia. Podczas wykładu prelegent przedstawi ideę terapii genowych opartych na mRNA i ich ogromny potencjał wykraczający poza terapie przeciwnowotworowe i przeciwwirusowe. Opowie o głównych problemach związanych z rozwojem tej nowatorskiej terapii i sposobach ich rozwiązania z wykorzystaniem metod biologicznych i chemicznych, w tym opracowanych na Uniwersytecie Warszawskim.



Viral proteases as targets for inhibitors development

Marcin Sieńczyk^{1,*}, Karolina Torzyk¹, Renata Grzywa¹, Agnieszka Łupicka-Słowik¹,
Yuliya Chykunova², Magdalena Wysocka³, Anita Romanowska³, Adam Lesner³, Krzysztof Pyrc²

¹*Department of Organic and Medicinal Chemistry, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland;*

²*Virogenetics Laboratory of Virology, Malopolska Centre of Biotechnology, Jagiellonian University, Kraków, Poland;*

³*University of Gdansk, Faculty of Chemistry, Wita Stwosza 63, 80-308, Gdansk, Poland.*

In order to effectively replicate many viruses depend on the activity of the viral genome-coded proteases which participate in viral polyprotein processing leading to the release of structural and non-structural proteins. In the following cellular these proteins play a deadly concert of genome replication, assembly and release of new virions. We have focused our attention on the design and synthesis of inhibitors targeting serine protease important for viruses including the O'nyong nyong (ONNV), HSV-1 and HCV viruses [1-3].

The replication cycle of ONNV depends on the activity of viral RNA-coded capsid protease (CP). Similarly NS3/4A protease of HCV and HSV-1 protease participate in the effective progression of the infection thus their inactivation has been considered as an interesting target for the development of potential drugs. Irreversible protease inhibitors, such as α -aminophosphonates and their peptidyl derivatives, therefore, might represent a new therapeutic option [4]. These compounds strike a balance between reactivity and chemical stability. Their mechanism of action relies on the phosphorylation of a catalytic serine residue leading to the formation of an irreversible covalent complex [5].

Here we report the design and biological evaluation of potent, active site-directed and irreversible inhibitors of HCV NS3/4A protease, anti-HSV-1 compounds active in vitro and in vivo as well as optimization of ONNV CP protease inhibitors. One of the advantages of α -aminophosphonic inhibitors is their specificity toward serine proteases and lack of reactivity with cysteine, aspartyl and metalloproteinases. Considering high stability in human plasma, irreversible mechanism of action and low toxicity α -aminoalkylphosphonates might represent an interesting class of antiviral agents.

1. Aggarwal M et al. *J Virol* **2014**, 88, 12242,
2. Zhang D et al. *J Virol* **2016**, 90, 5824,
3. Bukh J. *J Hepat* **2016**, 65, S2,
4. Sieńczyk M et al. *Curr Med Chem* 2009, 16, 1673,
5. Oleksyszyn J et al. *Biochem Biophys Res Commun* 1989, 161, 143.



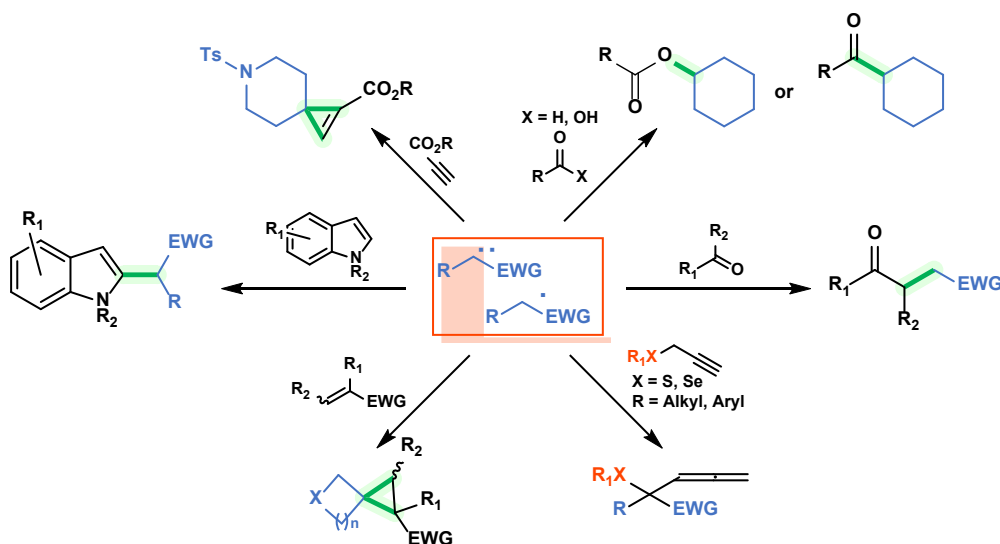
Photochemical transformations of diazo compounds

Dorota Gryko

Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk.

The development of new, sustainable reactions and protocols is essential to meet the growing demands of every branch of organic chemistry for greener synthetic methods. In this context, the use of visible light as the only source of energy is very attractive.

Diazo compounds are valuable reagents in organic synthesis and their transformations carried out in a sustainable manner are of great interest. High reactivity and easy availability make them suitable for solar-powered transformations. Indeed, their photochemical transformations under visible light irradiation have recently emerged as a valuable alternative to transition metal catalysis.[1] Though UV-light-induced carbene generation has been well known, only recently it became clear that these reactive intermediates can be formed under blue-light irradiation via direct photolysis.² *We have shown that in the presence of photocatalysts diazo compounds or its surrogates can be activated either via energy or electron transfer generating carbenes or radicals.*[3-7]



Rys. 1. Photochemical transformations of carbene surrogates developed by the Gryko group.

1. Ciszewski, Ł. W.; Rybicka-Jasińska, K.; Gryko, D. *Org. Biomol. Chem.* 2019, 17, 432; Durka, J.; Turkowska, J.; Gryko, D. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021, 9, 8895; Yang, Z., Stivanin, M. L., Jurberg, I. D., & Koenigs, R. M. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49, 6833.
2. Jurberg, I. D.; Davies, H. M. L. *Chem. Sci.* 2018, 9, 5112.
3. Rybicka-Jasińska, K.; Shan, W.; Zawada, K.; Kadish, K. M.; Gryko D. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 15451.
4. Rybicka-Jasińska, K.; Orłowska, K.; Karczewski, M.; Zawada, K.; Gryko, D. *Eur. J. Chem.* 2018, 47, 6634.
5. Ciszewski, Ł. W.; Durka, J.; Gryko, D. *Org. Lett.*, 2019, 21, 7028.
6. Orłowska, K.; Santiago, J.V.; Krajewski, P.; Kisiel, K.; Deperasińska, I.; Zawada, K.; Chaładaj, W.; Gryko, D. *ACS Catalysis* 2023, 13, 1964.
7. Rybicka-Jasińska, K.; Wdowik, T.; Łuczak, K.; Drapała, O.; Gryko, D. *ACS Organic & Inorganic Au* 2022, 2, 422.



Heterogeniczność neutrofilii na podstawie ekspresji i aktywności proteaz serynowych

Wądrzyk Magdalena^{1#}, Steindel Kornelia^{1#}, Salvesen Guy², Kasperkiewicz Paulina^{1*}

¹ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, ul. Na Grobli 15, 50-421 Wrocław, Polska;

²Stanford Burnham Prebys Medical Discovery Institute, 10901 North Torrey Pines Road La Jolla, CA 92037 USA; # Autorzy w równym stopniu przyczynili się do tej pracy;

*e-mail: paulina.kasperkiewicz@pwr.edu.pl

Neutrofile (PMNs) są najliczniejszymi białymi krwinkami występującymi w krwiobiegu i są zaangażowane m.in. w obronę organizmu przeciwko patogenom [1]. Z drugiej strony zaobserwowano, że populacja neutrofilii jest powiązana z występowaniem nowotworów, dzieląc te komórki na populacje pro- i przeciwnowotworowe [2]. W naszych badaniach wykazaliśmy, że PMNs różnią się pod względem ekspresji, jak i aktywności NSPs, dlatego spekulujemy, że zjawisko to może być kluczowe dla zdrowia i/lub choroby. Dlatego nadrzędnym celem naszych badań jest zidentyfikowanie populacji neutrofilii w oparciu o proteazy serynowe i wykazanie roli tego fenomenu. Aby zbadać heterogeniczność PMNs na podstawie ekspresji NSPs, skorelowaliśmy wybrane markery powierzchniowe i białka wewnątrzkomórkowe obecne w tych komórkach, w tym NSPs. Celem weryfikacji różnic w aktywności NSPs, opracowaliśmy zestaw fluorescencyjnych sond substratowych dla NSPs, składających się z sekwencji peptydowej zapewniającej selektywność oraz pary donora i akceptora fluorescencji w celu umożliwienia detekcji aktywności proteolitycznej [3]. Cząsteczki te mają niską cytotoksyczność, wysoką przepuszczalność przez błonę komórkową i umożliwiają nieinwazyjne wykrywanie NSPs i badania aktywności NSPs bez wpływu na funkcjonalność PMNs. Ponadto, narzędzia te pozwalają na selektywne wykrywanie wyłącznie katalitycznie aktywnej proteazy, a ich zastosowanie ułatwia badanie heterogeniczności neutrofilii. Badania te pozwoliły na skorelowanie populacji neutrofilii zależnej od aktywnych proteaz serynowych w fagocytozie bakterii i w chorobach.

Podziękowanie: Badania były finansowane przez NCN (Narodowe Centrum Nauki w Polsce); Grant SONATA BIS 10 nr 2020/38/E/NZ3/00507.

1. Chu X., et al, International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22, 1136.
2. Lecot P., et al., Frontiers in immunology, 10, 2019.
3. Jugniot N., et al., Cont. Med. & Mol. Imag. 2019, 7192.



RNA therapeutics activated by intracellular stimuli-reversible 2'-OH acylation

Kaizheng Liu¹, Yu Hong¹, Willie Yang¹, Anna M. Kietrys^{1,2}

(1) Chemistry, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

(2) The Center for Nucleic Acids Science and Technology (CNAST), Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States.

e-mail: amkietrys@cmu.edu.

Thanks to its coding and regulatory roles in cells, RNA has been reinvented to be a crucial tool both in laboratory and therapeutic scenarios. The wide application of RNA motivated the development of RNA modification for structure interrogation, functional investigation, and activity control. Among the RNA modification strategies, the reversible 2'-OH acylation has been accredited for its simple procedure and high effectiveness. When an inactive acylated RNA undergoes deacylation, its function will be restored. However, the current deacylation methods require toxic organic chemicals or ultraviolet light, which restrict their application in the field of RNA-based treatment.

Herein, we introduce a stimuli-reactivation concept into reversible 2'-OH. The introduced on the RNA 2'-OH acylation may be removed by intracellular stimuli such as enzymes or signaling molecules. This new generation reversible 2'-OH allows to correlate the bioactivity of RNA therapeutics with cell- or tissue-specific overexpression of enzymes and and/or signaling molecules. We designed and synthesized two series of acylating reagents responsive to esterase and glutathione (GSH) respectively. For both strategies, we have confirmed the deacylation proceeds in the presence of these intracellular triggers using short oligonucleotides. For the esterase strategy, we recovered the gene knockdown activity of single-stranded siRNA *in vitro*. For the GSH strategy, our acylating reagent could be applied to manipulate the translation of mRNA could be manipulated *in vitro*. We also observed the enhanced translation efficiency of acylated mRNA in U87MG cells when exogenous GSH was provided, indicating the occurrence of *in cellulo* deacylation. We believe our stimuli-reversible 2'-OH may help to achieve cell-specific gene regulation and expand the toolbox for RNA-based drug modification.



Aktywowane światłem nanostrukturalne biomateriały na bazie elektroprzędzonych nanowłókien i hydrożeli do leczenia ran

Filippo Pierini

*Institute of Fundamental Technological Research of Polish Academy of Sciences in Warsaw, Warsaw, Poland.
e-mail: fpierini@ippt.pan.pl*

Gojenie się ran jest złożonym procesem obejmującym wiele etapów: hemostazę, stan zapalny, proliferację i przebudowę. Skuteczne leczenie zależy od rodzaju i lokalizacji rany. Biomateriały odgrywają kluczową rolę w gojeniu ran, zapewniając wsparcie strukturalne, zwiększając proliferację komórek i oferując właściwości przeciwbakteryjne. Biomateriały nanostrukturalne na bazie polimerów stosowane w gojeniu ran stanowią dynamiczną i szybko rozwijającą się dziedzinę, której celem jest poprawa wyników leczenia pacjentów poprzez innowacyjne i skuteczne metody leczenia.¹

Nanomateriały stanowią rdzeń nowej klasy biomateriałów zdolnych do reagowania na bodźce w celu uruchomienia na żądanie określonego efektu terapeutycznego. Biomateriały aktywowane światłem stanowią szybko rozwijający się obszar badań nad gojeniem ran. Materiały te można aktywować lub modulować światłem, aby spełniały określone funkcje, takie jak uwalnianie leku, działanie przeciwdrobnoustrojowe lub regeneracja tkanek. Biomateriały aktywowane światłem oferują obiecującą możliwość usprawnienia gojenia się ran, zapewniając ukierunkowane, kontrolowane i minimalnie inwazyjne opcje leczenia.²

W tej prezentacji podkreślę naszą działalność badawczą w zakresie rozwoju biomateriałów aktywowanych światłem na bazie elektroprzędzonych nanowłókien i hydrożeli. Zaprezentowana inteligentna metoda leczenia ma ogromny potencjał do zastosowania w opracowywaniu spersonalizowanego leczenia różnych schorzeń skóry.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) (2020/38/E/ST5/00456).

1. Rybak D., Rinoldi C., Nakielski P., Du J., Haghighat Bayan M.A., Zargarian S.S., Pruchniewski M., Li X., Strojny-Cieslak B., Ding B., Pierini F. "Injectable and self-healable nano-architected hydrogel for NIR-light responsive chemo- and photothermal bacterial eradication", *Journal of Materials Chemistry B*, 12, 1905-1925, 2024.
2. Rybak D., Su Y.-C., Li Y., Ding B., Lv X., Li Z., Yeh Y.-C., Nakielski P., Rinoldi C., Pierini F. and Dodda J. M. "Evolution of nanostructured skin patches towards multifunctional wearable platforms for biomedical applications", *Nanoscale*, 15, 8044-8083, 2023.



Biomimetyczne nanonośniki w łączonej terapii raka wątrobokomórkowego i glejaka

Radosław Mrówczyński^{1,2}, Monika Szukowska^{1,2}, Magdalena Bigaj-Józefowska³,
Bartosz F. Grześkowiak³

¹ Wydział Chemii, Uniwersytety im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 616-614 Poznań, Polska

² Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytety im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 616-614 Poznań, Polska

³ Centrum NanoBiomedyczne, Uniwersytety im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 616-614 Poznań, Polska
e-mail: radoslaw.mrowczyński@amu.edu.pl

Wraz z rozwojem metod fizycznych i chemicznych umożliwiających wytwarzanie materiałów w nanoskali, szczególną uwagę zwrócono na wykorzystanie nanomateriałów do celów medycznych, co zaowocowało powstaniem nowego obszaru nauki – nanomedycyny. Szeroki wachlarz nanometrycznych struktur pozwala na ich zastosowanie w inżynierii tkankowej, biosensingu i obrazowaniu. Jednak najczęściej nanomateriały pełnią rolę zaawansowanych nośników leków cytostatycznych do komórek nowotworowych, ze względu na swoją wielozadaniowość i cechy umożliwiające łączenie terapii przeciwnowotworowych i obrazowania. Materiałem, który szczególnie w ostatniej dekadzie cieszy się zainteresowaniem, jest polidopamina. Polimer ten otrzymywany jest w wyniku polimeryzacji dopaminy w środowisku zasadowym z wykorzystaniem tlenu atmosferycznego jako utleniacza, a jego adhezyjne właściwości są inspirowane mechanizmami obserwowanymi u małży. Polidopamina jest biogodna, a dzięki bogactwu grup funkcyjnych jej funkcjonalizacja jest łatwa i przebiega w łagodnych warunkach. Poza tym materiał ten jest silnym odczynnikiem fototermicznym, pozwalającym na zamianę energii promieniowania laserowego z zakresu bliskiej podczerwieni na energię termiczną, co pozwala na generowanie hipertermii wewnątrz komórek nowotworowych. W ramach niniejszej prezentacji zostaną przedstawione wyniki badań nad wykorzystaniem nanomateriałów na bazie polidopaminy w zwalczaniu raka wątrobokomórkowego, stosując skojarzoną chemio- i fototerapię oraz dostarczanie koktajlu terapeutycznego do komórek nowotworowych. Poruszony zostanie także temat metod aktywnego celowania do komórek raka wątrobokomórkowego.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu UMO- 2018/31/B/ST8/02460.



Hybrydowe materiały polisacharydowo-peptydowo-węglowe użyteczne w regeneracji tkanki kostnej i/lub chrzęstnej

Justyna Fraczyk^a, Sylwia Magdziarz^a, Beata Kolesińska^a, Dorota Bociąga^b, Maciej Boguń^c

^a Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
e-mail: justyna.fraczyk@p.lodz.pl

^b Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Łódzka,
ul. Stefanowskiego 1/15, 90-537 Łódź

^c Łukasiewicz-Łódzki Instytut Technologiczny, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź

Medycyna regeneracyjna to dział nauki intensywnie rozwijający się od wielu lat, zaś regeneracja tkanki kostnej i chrzęstnej stanowi jeden z kluczowych obszarów tej dziedziny [1]. Celem badań było zaprojektowanie i otrzymanie materiału hybrydowego złożonego z włókniny węglowej odpowiednio funkcjonalizowanej w celu nadania jej określonych właściwości użytkowych. Do funkcjonalizacji włókniny węglowej zastosowane zostały naturalne związki polisacharydowe (sól kwasu alginowego oraz kwas hialuronowy) oraz najbardziej aktywne fragmenty peptydowe wywodzące się z białek morfogenetycznych kości BMP. Fragmenty białek BMP zostały wyselekcjonowane w wieloetapowym procesie obejmującym: a) syntezę bibliotek nienakładających się fragmentów peptydowych białek, z ramką odczytu wynoszącą 10 resz aminokwasowych, metodą automatycznej syntezy SPOT, b) analizę dot-blot bibliotek immobilizowanych na matrycy stałej peptydów, c) wyselekcjonowanie najbardziej aktywnych struktur na podstawie siły oddziaływania ze specyficznymi przeciwciałami, d) re-syntezę najaktywniejszych fragmentów peptydowych metodą SPPS z użyciem triazynowych odczynników kondensujących. Zastosowanie materiału włóknistego pozwoliło na uzyskanie anizotropii finałowego układu hybrydowego [2] oraz na modulowanie ich właściwości na drodze modyfikacji chemicznej lub fizycznej [3]. Modyfikacja włókniny węglowej układem polisacharydowo-peptydowym umożliwiła nadanie odpowiednich właściwości, które pozwalają na stworzenie warunków naśladujących naturalne środowisko komórek, co wpływa na adhezję i proliferację komórek, niezbędną w procesie regeneracji tkanki kostnej i/lub chrzęstnej.

Badania finansowane przez NCN OPUS 16, UMO-2018/31/B/ST8/02418

1. A.S Mao, D.J.Mooney, *PNAS* **2015**, 112, 14452–14459
2. I.C. Bonzani, J.H. George, M.M. Stevens, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, 10, 568-575.
3. J Fraczyk, S. Magdziarz, E. Stodolak-Zych, E. Dzierzkowska, D. Puchowicz, I. Kamińska, M. Giełdowska, M. Boguń *Materials* **2021**, 14, 3198

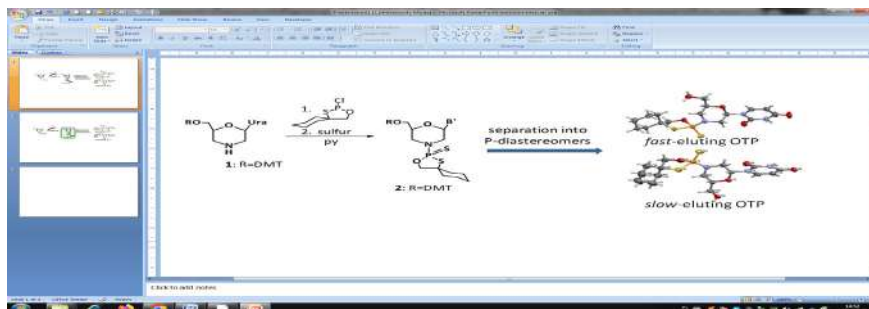


P-stereozydefiniowane tiofosforanowe analogi morfolinowych kwasów nukleinowych (sTMO) jako nowy model terapeutycznych kwasów nukleinowych

Katarzyna Jastrzębska

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi
e-mail: katarzyna.jastrzebska@cbmm.lodz.pl

Celem komunikatu jest przedstawienie **P-stereozydefiniowanych tiofosforanowych analogów morfolinowych kwasów nukleinowych (sTMO)**, w których naturalną resztę deoksyrybozy zastąpiono sześcioczłonowym **pierścieniem morfoliny**. Inspiracją do podjęcia tej tematyki były wyniki prac zespołu Marvina Caruthersa (University of Colorado Boulder), gdzie metodą amidofosforynową zsyntezowano TMO w postaci mieszaniny wszystkich P-diastereoizomerów. Ponieważ nawet w tej formie TMO wykazują znaczny potencjał terapeutyczny, dostrzegłam możliwość, iż pożądane aktywności TMO mogą być uzyskane stosując jedynie pewną frakcję próbki - tę o sprzyjającej stereochemii atomów fosforu. W ten sposób mogą ulec ograniczeniu efekty niepożądane wywoływane przez nieaktywne cząsteczki podanej sondy.



Schemat 1. Synteza oksatiafosforanowych pochodnych morfolinowych nukleozydów oraz określenie konfiguracji absolutnej metodą rentgenostrukturalną P-diastereoizomerów

Projekt obejmuje syntezę morfolinowych monomerów oksatiafosforanowych (Schemat 1), ich rozdział na P-diastereoizomery, syntezę stereozydefiniowanych oligonukleotydów R_p - i S_p -sTMO oraz badania wpływu czynnika stereochemicznego na ich zdolności hybrydazyjne (T_m) i konformację (CD).

Podziękowanie: Badania finansowane przez NCN, 2021/43/D/ST4/02433

1. Langner H., **Jastrzębska K.**, Caruthers M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, 142, 16240–16253
2. Dumbović G., Braunschweig U., K. Langner H., Smallegan M., Biayna J., Hass E.P., **Jastrzębska K.**, Blencowe B., Cech T.R., Caruthers M.H., Rinn J.L., *Nature Comm.*, 2021, 12, 3308-3326; b) Le B. T., Paul S., **Jastrzębska K.**, Langer H., Caruthers M.H., Veedu R.N., *PNAS*, 2022, 119, 1-8



Otrzymywanie i charakterystyka nowoczesnych systemów dostarczania związków biologicznie czynnych, wspomagających leczenie chorób oraz ran skóry

Małgorzata Miastkowska

*Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Organicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: malgorzata.miastkowska@pk.edu.pl*

Dermatozy to ogólne określenie chorób skóry, które mogą mieć różne podłoże i objawiają się różnymi zmianami na skórze, nazywanymi wykwitami. Najczęściej są to choroby powodowane przez czynniki zakaźne, autoimmunologiczne, a także zmiany alergiczne i znamiona. Do najczęściej występujących rodzajów dermatoz zaliczamy: atopowe zapalenie skóry, łuszczycę, grzybicę i trądzik [1-3].

Z kolei rany po oparzeniach są jednymi z najcięższych obrażeń, na jakie narażona jest skóra człowieka. Mogą powstawać na skutek kontaktu ze źródłem ciepła (oparzenia termiczne), z promieniami UV (np. oparzenia słoneczne), ze źródłem prądu elektrycznego, a także z na skutek narażenia na chemiczne substancje żrące (oparzenia chemikaliami) [4].

Miejscowe aplikowanie leków jest nieinwazyjną metodą transportu substancji leczniczych bezpośrednio do miejsca podania, z pominięciem efektu pierwszego przejścia i zmniejszeniem ryzyka ogólnoustrojowych działań niepożądanych spowodowanych wchłanianiem substancji leczniczej. Skuteczność działania składnika aktywnego w dużej mierze zależy od nośnika, który może zmniejszać jego cytotoksyczność, zwiększać stopień penetracji w głąb skóry oraz wpływać na zwiększenie biodostępności, a co za tym idzie aktywności biologicznej. Dobrze zaprojektowane podłoże dla składników aktywnych znacząco wpływa na skuteczność działania produktów kosmetycznych czy farmaceutycznych. Wpływa także na bezpieczeństwo i skuteczność terapii, a także komfort pacjentów podczas aplikacji preparatu, co z kolei przekłada się na poprawę ich jakości życia [5,6].

Pomimo różnorodności dostępnych na rynku form preparatów wspomagających leczenie chorób oraz ran skóry ciągle mało jest efektywnych formułacji, mogących znaleźć zastosowanie w terapii nieinwazyjnej. Każda z nich ma zarówno wady jak i zalety. Ograniczenia związane są głównie z cytotoksycznością i działaniami niepożądanymi wywołanymi przez obecne w nich substancje biologicznie czynne.

W związku z tym celem podjętych badań było otrzymanie i charakterystyka nowoczesnych, bardziej skutecznych, bezpiecznych w stosowaniu miejscowym, systemów dostarczania związków biologicznie czynnych, wspomagających leczenie chorób oraz ran skóry.

1. H. Błaszczyk, A. Zalewska-Janowska, Choroby skóry, PZWL, Warszawa 2009.
2. S. Jabłońska, S. Majewski, Choroby skóry i choroby przenoszone drogą płciową, PZWL, Warszawa, 2013.
3. S. Shoaib, G. Kaur, K. Yusuf, N. Yusuf, Herbal Medicines, Academic Press, 2022, s.307-328.
4. J.A. Garcia-Espinoza, V.B. Aguilar-Aragon, E.H. Ortiz-Villalobos, R.A. Garcia-Manzano, BA Antonio, Gen. Med., 2017, 5: 298.
5. A. Otto A., J. du Plessis, J.W. Wiechers, Int. J. Cosmet. Sci., 2009, 31, 1-19.
6. A. Jankowski, R. Dyja, B. Sarecka-Hujar, Indian J. Pharm. Sci., 2017, 79(4), 488-500.



Zastosowanie nanowłókien polimerowych w badaniu hipoksji ludzkich kardiomiocytów

Zuzanna Iwoń, Julia Białota, Aleksandra Szlachetka, Michał Wojasiński, Dominik Kołodziejek, Ewelina Krogulec, Elżbieta Jastrzębska

¹*Chair of Medical Biotechnology, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, POLAND*

²*Faculty of Chemical and Process Engineering, Warsaw University of Technology, POLAND*

³*Laboratory of Cell Signaling and Metabolic Disorders, Nencki Institute of Experimental Biology, PAS Warsaw, Poland*

⁴*Center for Advanced Materials and Technologies, Warsaw University of Technology, POLAND*
e-mail: elzbieta.jastrzebska@pw.edu.pl

Jednym z powodów największej liczby zgonów na świecie są zawały mięśnia sercowego. W związku z ograniczoną zdolnością do proliferacji komórek serca, tkanka serca nie zostaje w pełni odbudowana. Dużym zainteresowaniem w zastosowaniu w medycynie regeneracyjnej i kardiologii cieszą się indukowane pluripotentne komórki macierzyste (iPSCs) [1]. Z kolei wykorzystanie nanowłókien jako imitacji szkieletu macierzy zewnątrzkomórkowej, wspomaga odzwierciedlenie warunków panujących w ludzkim organizmie [2]. Brakuje jednak badań nad wykorzystaniem iPSC i mat nanowłóknistych do wspomagania regeneracji uszkodzonych kardiomiocytów. Celem niniejszego badania było zbadanie, jak maty nanowłókniste wykonane z poliuretanu (PU) wpływają na ludzkie kardiomiocyty zróżnicowane z ludzkich indukowanych pluripotencjalnych komórek macierzystych (iPSC-CMs) po niedotlenieniu i w kokulturze z iPSCs. Przeprowadzono analizę hodowli komórkowej, w tym mikroskopową ocenę żywotności komórek oraz przeanalizowano również zmiany ekspresji genów m.in. *Nanog* (ekspresja charakterystyczna dla pluripotencjalnych komórek macierzystych) i *TNNI3* (ekspresja charakterystyczna dla kardiomiocytów) po 24h i 10 dniach. Dodatkowo, opracowano mikrosytem typu *Heart-on-a-Chip* zintegrowany z matami nanowłóknistymi, który został wykorzystany do symulacji niedotlenienia komórek iPSC-CMs i analizy współhodowli z komórkami macierzystymi.

Wyniki uzyskane w niniejszym badaniu wskazują, że komórki hodowane na nanowłóknach mogą charakteryzować się większą wrażliwością na niedotlenienie niż komórki hodowane na płycie polistyrenowej (PS) co jest bliższe odpowiedzi tkanki serca w organizmie. Ponadto, opracowany mikrosytem z powodzeniem może zostać wykorzystany do badania niedotlenienia komórek.

Podziękowanie: Niniejsza praca została zrealizowana w ramach projektu SONATA BIS 2019/34 / E / ST5 / 0038.

1. Sakaguchi A, Kimura W., *Curr Opin Genet Dev.* 2021;70:54-60.
2. C. Cristallini, E. Vitale, C. Giachino, and R. Rastaldo, *Nanomaterials*, 2020; 10, 1–28.



Nowe pochodne gemcytabiny jako alternatywa celowanego leczenia nowotworu trzustki

Violetta Kozik, Agata Kawulok, Andrzej Bąk, Katarzyna Kowalska-Szojda, Dominika Kwandrans

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, Katowice

Gemcytabina (5'-deoksy-5-fluocytydyna) jest najczęściej stosowanym lekiem w leczeniu nowotworu trzustki. Należy do grupy antymetabolitów pirymidynowych, jest analogiem 2'-deoksycytydyny. W medycynie stosowana w postaci leku Gemzar, który jest wodnym roztworem chlorowodoru gemcytabiny, w infuzji dożylniej. W gemcytabinie atomy wodoru przy węglu C2' deoksycytydyny zostały zastąpione atomami fluoru. Prolek gemcytabiny jest przekształcany wewnątrzkomórkowo do monofosforanu difluorodeoksy-cytydyny przez kinazę deoksycytydynową, która z kolei jest przekształcana do dwóch aktywnych metabolitów difosforanu gemcytabiny (dFdCTP) i trifosforanu gemcytabiny (dFdCTP). Oba fosforany spowalniają proces niezbędny do produkcji DNA. Następnie dFCTP konkuruje z dCTP o włączenie do DNA. Włączenie dFdCTP do DNA jest najbardziej prawdopodobnym mechanizmem śmierci komórkowej wywoływanym przez gemcytabinę.

W niniejszej pracy zaproponowane nowe pochodne wykazują obiecujące właściwości i dają nadzieję na zastosowanie w terapii. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji przewiduje się, że nowy prolek poprawi skuteczność działania gemcytabiny poprzez uzupełniające się właściwości farmakologiczne i ulepszone właściwości fizykochemiczne.



Wpływ peptydomimetycznej modyfikacji AMPs z ludzkiej śliny na ich stabilność enzymatyczną oraz właściwości koordynacyjne i aktywność przeciwdrobnoustrojową w obecności jonów metali

Joanna Wąty,¹⁾ Klaudia Szarszoń,¹⁾ Anna Ślusarczyk,¹⁾ Denise Bellotti,²⁾ Daniela Valensin,³⁾ Tomasz Janek⁴⁾

¹⁾Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska;

²⁾Department of Biotechnology, Chemistry and Pharmacy, University of Siena, Via A. Moro 2, 53100 Siena, Włochy;

³⁾Department of Chemical, Pharmaceutical and Agricultural Sciences, University of Ferrara, via Luigi Borsari 46, 44121 Ferrara, Włochy;

⁴⁾Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Katedra Biotechnologii i Nauk o Żywności, Chelmońskiego 37, 51-630, Wrocław, Polska
e-mail: joanna.watly2@uwr.edu.pl

Ślina stanowi pierwszą linię obrony przed drobnoustrojami chorobotwórczymi w jamie ustnej. Ten płyn ustrojowy zawiera unikalny arsenał peptydów przeciwdrobnoustrojowych (AMP), w tym histatyny, defensyny, mucyny, katelicydyny i chemokiny, które skutecznie zwalczają patogeny [1]. AMP wykorzystują różnorodne mechanizmy interakcji z patogenami, często opierając swoją aktywność na kluczowych interakcjach z jonami metali [2-5]. Pomimo silnych właściwości przeciwdrobnoustrojowych, znaczącą wadą peptydów przeciwdrobnoustrojowych jest ich słaba stabilność biologiczna. Sprostanie temu wyzwaniu wymaga opracowania peptydomimetyków na bazie peptydów przeciwdrobnoustrojowych, które będą stabilne metabolicznie, nietoksyczne, a ich aktywność przeciw chorobotwórczym patogenom wzmocniona obecnością jonów metali.

Nasze ostatnie badania skupiały się na scharakteryzowaniu chemii koordynacyjnej i aktywności biologicznej kompleksów jonów Zn(II) i Cu(II) z naturalnie występującymi AMP w ślinie, a także ich peptydomimetykami zawierającymi D-aminokwasy. Dane literaturowe wskazują, że zastąpienie L-aminokwasów ich odpowiednikami D- w sekwencji peptydowej poprawia stabilność metaboliczną [6], co również wykazujemy w naszych badaniach. Zastąpienie L-aminokwasów ich enancjomerami (w całej sekwencji lub w miejscach najbardziej podatnych na degradację enzymatyczną) ma istotny wpływ nie tylko na zwiększenie odporności badanych peptydów na proteolizę, ale również na właściwości przeciwdrobnoustrojowe w kompleksach z jonami metali (uzyskane wartości MIC to nawet 15 µg/mL). W niektórych przypadkach zaobserwowaliśmy także odmienny sposób koordynacji jonów Cu(II) i Zn(II) w porównaniu z peptydem natywnym, a także różnice w strukturze drugorzędowej badanych układów.

Uzyskane wyniki budzą nadzieję na potencjalne zastosowanie peptydomimetyków opartych na peptydach z ludzkiej śliny i wzmocnionych obecnością jonów metali w walce z patogennymi bakteriami i drożdżakami.

Podziękowanie: J.W. dziękuje Narodowemu Centrum Nauki (UMO-2021/41/B/ST4/02654) za wsparcie finansowe.

1. T. Vila, AM. Rizk, AS. Sultan, MA. Jabra-Rizk. *PLoS Pathog* 2018 15(11), e1008058.
2. K. Szarszoń, S. Andrä, T. Janek, J. Wąty. *Inorganic Chemistry* 2024, 63(25), 11616-11627
3. K. Szarszoń, A. Mikołajczyk, M. Grelich-Mucha, R. Wieczorek, A. Matera-Witkiewicz, J. Olesiak-Bańska, M. Rowińska-Żyrek, J. Wąty. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2024, 253, 112476/1-112476/10.
4. E. Dzień, J. Wąty, A. Kola, A. Mikołajczyk, A. Miller, A. Matera-Witkiewicz, D. Valensin, M. Rowińska-Żyrek. *Dalton Transactions* 2024, 53, 1-10.
5. J. Wąty, K. Szarszoń Klaudia, A. Mikołajczyk, M. Grelich-Mucha, A. Matera-Witkiewicz, J. Olesiak-Bańska, M. Rowińska-Żyrek. *Inorganic Chemistry* 2023, 62, 19786-19794.
6. J. Wąty, A. Miller, H. Kozłowski, M. Rowińska-Żyrek. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2021, 217, 111386/1-111386/17



Wpływ peptydomimetycznej modyfikacji AMP z ludzkiej śliny na ich stabilność enzymatyczną oraz właściwości koordynacyjne i aktywność przeciwdrobnoustrojową w obecności jonów metali

Karolina Piecyk

Szczepionki mRNA stanowią stosunkowo nowe technologie, które od dłuższego czasu przyciągają uwagę zarówno ośrodków badawczych, jak i firm farmaceutycznych. Takie środki lecznicze oferują atrakcyjną alternatywę dla szczepionek opartych na DNA, ponieważ dostarczają materiału genetycznego, który można wykorzystać bez ryzyka integracji z genomem. Dodatkowo, mRNA można stosunkowo łatwo modyfikować, co umożliwia wprowadzanie zmian pod różne zastosowania lub regulowanie jego właściwości, na przykład w celu zwiększenia wydajności lub stabilności translacji, co nie jest możliwe w przypadku DNA. W ramach wystąpienia przedstawię wykorzystanie dinukleotydowych analogów kapu modyfikowanych w pozycji N2 jako składników transkryptów mRNA. Związki uzyskane w wyniku tych prac wykazują obiecujące właściwości biologiczne po włączeniu do mRNA. Modyfikacja N2-guaniny w obszarze struktury kapu zapewnia prawidłowe przyłączenie dinukleotydu do transkryptów w reakcji IVT, gwarantuje ich wbudowanie jedynie w poprawnej orientacji oraz umożliwia wysoce efektywną translację mRNA zarówno w systemie translacji *in vitro*, jak i w ludzkich komórkach HEK293.



Sole trifenylofosfoniowe antybiotyków jonoforowych, jako koniugaty celujące w mitochondria komórek nowotworowych

Michał Sulik¹, Marta Jędrzejczyk¹, Magdalena Mielczarek-Puta², Jakub Hoser³,
Piotr Bednarczyk³, Marta Struga², Adam Huczyński¹

¹Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, e-mail: micsul@amu.edu.pl

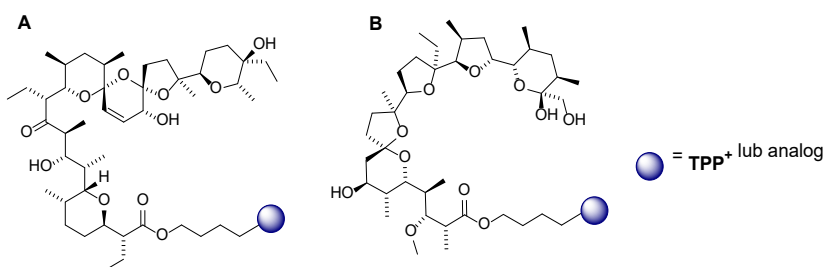
²Katedra i Zakład Biochemii, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Banacha 1, 02-097 Warszawa

³Katedra Fizyki i Biofizyki, Instytut Biologii, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie,
Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa

Antybiotyki jonoforowe (jonofory) to związki pochodzenia naturalnego, które wykazują zdolność do koordynowania kationów metali, oraz przenoszenia ich przez błony biologiczne. Prowadzi to do zaburzenia wewnątrzcząsteczkowego pH oraz gradientu stężeń jonów, a w konsekwencji do apoptozy [1]. Dzięki temu zjawisku jonofory wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznych, między innymi wysoką aktywność przeciwnowotworową wobec różnych linii komórek nowotworowych [1].

Niezwykle istotnym parametrem służącym do oceny skuteczności nowych kandydatów na leki jest selektywność. Warto wspomnieć, że rozwój wielu chorób, między innymi chorób nowotworowych jest związanych z funkcjonowaniem mitochondriów [2–3]. Permeabilizacja błony mitochondrialnej to zjawisko prowadzące do śmierci komórki, w związku z czym synteza bioaktywnych związków celujących w mitochondria komórek nowotworowych, może być skutecznym sposobem na poszukiwanie nowych, selektywnych leków. Znanych jest wiele ugrupowań chemicznych, które w środowisku komórkowym są kierowane do mitochondriów, jednak najważniejszym przykładem pozostaje kation trifenylofosfoniowy (TPP⁺) [2–3].

Biorąc pod uwagę powyższe doniesienia, przeprowadziliśmy syntezę biokoniugatów antybiotyków jonoforowych – salinomycyny i monenzyny – nie tylko z samą trifenylofosfiną, lecz również z jej analogami, aby sprawdzić czy obecność dodatkowych podstawników przy pierścieniach aromatycznych, lub zastosowanie fosfory alifatycznej wpłynie na aktywność biologiczną otrzymanych związków (**Rys. 1**). Wszystkie pochodne zostały zbadane pod kątem ich aktywności *in vitro* wobec różnych linii komórek nowotworowych, oraz wobec zdrowych linii komórkowych w celu oceny selektywności ich działania. Dodatkowo przeprowadzono badania biofizyczne, polegające na określeniu zdolności biokoniugatów do przenikania przez naturalne i sztuczne błony komórkowe.



Rys. 1. Estrowe koniugaty salinomycyny (A) oraz monenzyny (B) z kationami trifenylofosfoniowymi.

Podziękowanie: Badania sfinansowane zostały przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu OPUS 21 nr 2021/41/B/ST4/00088, którego kierownikiem jest prof. dr hab. Adam Huczyński.

1. A. Huczyński, Chem. Biol. Drug. Des. 2012, 79, 235.
2. S. Wen, D. Zhu, P. Huang, Future Med. Chem. 2013, 5, 1, 53–67.
3. J. Pourahmand, A. Salimi, E. Seydi, IntechOpen. 2015.



I-motywy – od zastosowań bioanalitycznych po cel molekularny

Anna Dembska, Jakub Żubertowski, Klaudia Kmieciak, Agata Głuszyńska, Magdalena Rapp

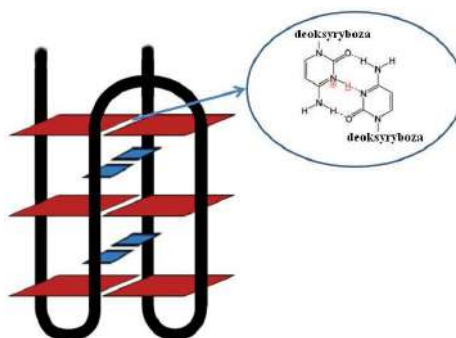
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii
e-mail: aniojka@amu.edu.pl

Wśród wielu różnych typów funkcjonalnych kwasów nukleinowych rośnie zainteresowanie oligonukleotydami zawierającymi ciągi cytozyn w łańcuchu, co przede wszystkim wynika z ich zdolności do przyjmowania struktur czteroniciowych tzw. i-motywów [1]. Utworzenie się i-motywu wymaga protonizacji części cytozyn i powstania wiązań wodorowych między cytozynami a cytozynami protonowanymi (pary C⁺C⁺), co skutkuje powstaniem dwuniciowych fragmentów, które przenikając się nawzajem przyjmują strukturę czteroniciową (rys. 1) [2]. Trwałość i-motywu zależy głównie od sekwencji oligonukleotydu oraz wartości pH otoczenia, co przyczyniło się do wykorzystania tego typu struktur do konstrukcji sond oligonukleotydowych, biosensorów oraz nanomaszyn reagujących na zmiany pH [3].

Na przykład, zaprojektowane przez nas latarnie molekularne z i-motywem w pętli (pHSO) wykazują mierzalny sygnał analityczny w zakresie odpowiadającym zmianom wewnątrzkomórkowego pH oraz są czułe na małe zmiany pH [4], co chcielibyśmy wykorzystać do monitorowania zmian w metabolizmie komórek nowotworowych wywołanych zastosowaniem wybranych leków przeciwnowotworowych.

Pomimo, iż na bazie i-motywów powstało wiele biosensorów czy sond molekularnych to bardzo długo kwestionowano biologiczne znaczenie tych struktur. W 2018 roku grupa Christ'a i Dinger'a udowodniła, że tego typu struktury mogą się tworzyć *in vivo* w jądrach ludzkich komórek oraz biorą udział w regulacji transkrypcji [5]. Od tego momentu na sile przybrał nurt badań nad poszukiwaniem ligandów *stabilizujących* i-motywy. Co istotne, badania nad opracowaniem ligandów oddziałujących z i-motywami obejmują często znane już małowcząsteczkowe związki organiczne oddziałujące z G-kwadrupeksami [6].

W Zakładzie Chemii Bioanalitycznej, także podjęliśmy się weryfikacji, czy badane przez nas wcześniej ligandy oddziałujące z G-kwadrupeksami są zdolne do oddziaływań z i-motywami. Do tej pory przebadaliśmy ligandy o szkielecie karbazolu, pochodne luminarozyny oraz pochodne BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu) zawierające pierścień fenyłowy w pozycji *mezo*.



Rys. 1. Struktura i-motywu wraz z parą cytozyna-cytozyna protonowana.

1. W. Xu, W. He, Z. Du, L. Zhu, K. Huang, Y. Lu, Y. Luo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2021, 60(13), 6890.
2. A. H. Assi, M. Garavís, C. González, M. J. Damha, *Nucleic Acids Res.* 2018, 46, 8038.
3. A. Dembska, *Anal. Chim. Acta* 2016, 930, 1.
4. A. Dembska, E. Kierzek, B. Juskowiak, *Anal. Chim. Acta*, 2017, 990, 157.
5. M. Zeraati, D.B. Langley, P. Schofield, A.L. Moye, R. Rouet, W.E. Hughes, T.M. Bryan, M.E. Dinger, D. Christ, *Nat. Chem.* 2018, 10, 631.
6. H.A. Day, P. Pavlou, Z.A. Waller, *Bioorg. Med. Chem.* 2014, 22(16), 4407.



Badanie zależności pomiędzy sekwencją DNA a strukturą jako punkt wyjścia do projektowania G-kwadrupeksów o określonej topologii.

Amadeusz Woś¹, Dorota Gudanis-Sobocińska¹, Zofia Gdaniec, Witold Andrałojć¹

¹Zakład Biomolekularnego NMR, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Poznań.

²Pracownia Inżynierii Białek, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Poznań

e-mail: awos@ibch.poznan.pl

Przewidywanie struktury trzeciorzędowej kwadrupeksów jedynie na podstawie znajomości sekwencji zasad nadal nie jest możliwe i stanowi wyzwanie dla wielu badaczy [1]. Struktura kwadrupeksów zależy nie tylko od sekwencji zasad, ale również od warunków środowiska w szczególności typu kationu obecnego w roztworze. Jedną z trudności w badaniach strukturalnych kwadrupeksów jest ich polimorfizm – bardzo często w roztworze cząsteczka może przyjmować wiele form mających zbliżone wartości termodynamiczne. W przypadku jednoniciowych kwadrupeksów mogą się one związać aż na 26 możliwych sposobów [2]. Przedmiotem naszych badań są 64 sekwencje DNA zawierające cztery trakty składające się z dwóch reszt guanozyny i przedzielone trzema traktami tymidynowymi o długości od 1 do 4 reszt (ogólny wzór $GGT_{1-4}GGT_{1-4}GGT_{1-4}GG$). Celem naszych badań jest próba znalezienia zależności pomiędzy strukturą dwupłaszczyznowych kwadrupeksów, a ich sekwencją nukleotydową wykorzystując do tego zestaw narzędzi biofizycznych takich jak; spektroskopia NMR, UV, CD oraz elektroforeza w żelu poliakrylamidowym. Wszystkie 64 analizowane sekwencje zostały przebadane w obecności kationu K^+ oraz Na^+ .

1. Webba da Silva, M., Chem. Eur. J. 2007, 13, 9738-9745

2. Dvorkin, S.; Karsisiotis, A.; Webba da Silva, M., Science Advances 2018, 4(8):eaat3007



Strategia przeciwnowotworowa bazująca na indukowaniu G-kwadrupleksów. Właściwości strukturalne i biologiczne kompleksów ligand-RNA/mRNA.

Aleksandra Cioch-Binias¹, Dorota Gudanis-Sobocińska¹, Karolina Zielińska¹, Agata Świątkowska²,
Aleksandra Pawłowicz¹, Witold Andrałojć¹

¹Zakład Biomolekularnego NMR, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Poznań.

²Pracownia Inżynierii Białek, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Poznań

e-mail: acioch@ibch.poznan.pl

Receptor czynnika wzrostu naskórka (EGFR, *ang. epidermal growth factor receptor*) pełni bardzo ważną rolę w kontrolowaniu proliferacji prawidłowych komórek, ich różnicowaniu i przeżywalności. Odstępstwa od prawidłowego funkcjonowania szlaku sygnałowego EGFR zidentyfikowano w przypadku wielu nowotworów złośliwych. Terapia anti-EGFR stanowi zatem obiecujący cel terapii przeciwnowotworowej. Badania nad pozyskaniem odpowiednich leków, hamujących nadmierną aktywność EGFR, skupiają się przede wszystkim na inhibitorach kinazy tyrozynowej, przeciwciałach monoklonalnych czy terapii antysensowej.

Nasze badania obejmują zastosowanie celowanej terapii genetycznej anti-EGFR z wykorzystaniem oligonukleotydów antysensowych (ASO). Przedmiotem badań biofizycznych i biologicznych były kompleksy oligonukleotydów antysensowych w serii DNA i RNA z 31 nt fragmentem mRNA genu EGFR bogatym w reszty guanozyny. Modelowe ASO, po związaniu z EGFR mRNA, tworzą struktury hybrydowe typu dupleks-kwadrupleks. Z kolei cząsteczki ASO zawierające kowalencyjnie przyłączony ligand selektywny względem G-kwadrupleksów (ASO-L) tworzą struktury, w których domena G-kwadrupleksu jest dodatkowo stabilizowana oddziaływaniem z G4-ligandem. Za pomocą metod biofizycznych, takich jak spektroskopia NMR, CD, UV czy fluorescencja, potwierdziliśmy tworzenie serii struktur hybrydowych typu dupleks-kwadrupleks (ASO/EGFR mRNA). Następnie wykazaliśmy wpływ kowalencyjnie przyłączonego G4-liganda na selektywną stabilizację domeny G-kwadrupleksowej w strukturze hybrydy. Finalnie badania biologiczne na komórkach raka płaskonabłonkowego A431, wykazały, że antysensy typu ASO-L wiążą się do sekwencji EGFR mRNA i skuteczniej obniżają poziom białka EGFR w porównaniu z ich niemodyfikowanymi odpowiednikami.

Oligorybonukleotydy antysensowe z kowalencyjnie przyłączonym G4-ligandem mogą zyskać duże znaczenie dla projektowania terapii przeciwnowotworowej z uwagi na bardzo dużą efektywność i selektywność wyciszania chorobotwórczych genów bogatych w reszty guanozyny.

1. M.Z Wojtkiewicz, Rybałkowski, E. Siarko, Nowotw. J. Oncol. 2008, 55, 260-271
2. D.Gudanis, D.Kaniowski, K.Kulik, D.Baranowski, Z.Gdaniec, Cell, 2020, 9(11), 2375

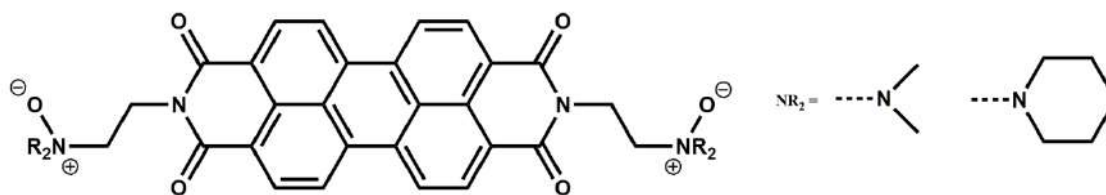


Ligandy perylenodiimidowe jako stabilizatory G-kwadrupleksów o sekwencji ludzkiego telomerowego DNA

Agata Głuszyńska¹, Barbara Czerwińska¹, Bartosz Orwat², Kamila Jankowska², Ireneusz Kownacki²

¹Zakład Chemii Bioanalitycznej, ²Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu, Wydział Chemii UAM.
e-mail: aglusz@amu.edu.pl

Kwadrupleksy guaninowe (G-tetrapleksy, G-quadruplex, G4 DNA) są to niezwykle, zwinięte jedno- lub wieloniciowe struktury kwasów nukleinowych, tworzące się na niciach bogatych w reszty guaninowe. Są one stabilizowane w obecności wybranych kationów metali (Na^+ , K^+) i mogą być stabilizowane przez małe ligandy organiczne [1]. Zakład Chemii Bioanalitycznej UAM włączył się w światowy nurt badań nad poszukiwaniem związków posiadających takie właściwości. Ponieważ istnieją doniesienia literaturowe o zdolności pochodnych perylenodiimidowych (PDI ligands) do oddziaływania ze strukturami G4 DNA [2,3], zainteresowaliśmy się nowymi pochodnymi o unikalnych cechach strukturalnych, co może dostarczyć cennego materiału eksperymentalnego do projektowania efektywnych ligandów DNA, potencjalnie aktywnych w terapii antynowotworowej. Nowe ligandy zostały zsyntezowane do zastosowania w organicznej fotowoltaice oraz badania korelacji między chemiczną modyfikacją struktur otrzymanych związków oraz ich właściwościami. Niniejsze badania pozwoliły na zupełnie nowe wykorzystanie otrzymanych pochodnych PDI.



Rys. 1. Struktury badanych ligandów

Jako cel molekularny wybrano G-kwadrupleksy DNA tworzące na oligonukleotydzie o sekwencji ludzkiego telomerowego DNA strukturę antyrównoległą (Na^+) lub hybrydową (K^+). Badanie oddziaływań ligandów z takimi G-kwadrupleksami jest ważne w kontekście badań nad chorobami nowotworowymi i telomerazą, enzymem aktywnym w komórkach nowotworowych gwarantującym im nieograniczoną liczbę replikacji i „nieśmiertelność” [4].

Badania oddziaływania ligandów z G4 DNA zostały przeprowadzone z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis, spektroskopii dichroizmu kołowego i fluorescencji. Zgodnie z przewidywaniami badane pochodne perylenu, ze względu na swoją płaską strukturę, oddziałują z badanym DNA poprzez oddziaływania warstwowe typu *end-stacking*. Potwierdzeniem tego są indukowane ujemne pasma CD (ICD), które pojawiły się na widmach w zakresie absorpcji ligandów. Ligand z podstawnikiem piperydyniowym słabiej oddziałuje z badanymi strukturami DNA. Jednak oba ligandy silniej oddziałują ze strukturą hybrydową G4 utworzoną w obecności jonów potasu.

1. S. Asamitsu, T. Bando, H. Sugiyama Chem. Eur. J. 2019, 25, 417.
2. S. Vasimalla, S. Sato, F. Takenaka, Y. Kurose, S. Takenaka Bioorg. Med. Chem. 2017, 25, 6404.
3. P. Thaichana, R. Summart, P. Dejkriengkraikul, P. Meepowpan, T.R. Lee, W. Tuntiwechapikul ACS Omega 2022, 7, 16746.
4. E.H. Blackburn Nature 1991, 350, 569.



Polymeric-based nanocarriers for delivery of neuroprotective drugs through blood-brain barrier

Magdalena Procner^{1,2*}, Marta Szczęch¹, Magdalena Regulska², Monika Leśkiewicz²,
Władysław Lason², Piotr Warszński¹, Krzysztof Szczepanowicz¹

¹Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

²Maj Institute of Pharmacology, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

e-mail: *magdalena.procner@ikifp.edu.pl

Despite an enormous progress in understanding molecular basis of age-related neurodegenerative diseases such as Alzheimer's disease and Parkinson's disease, no efficient neuroprotective strategy has been invented so far. One of the major limitations is an inefficient delivery of neuroprotective drugs through the blood-brain barrier (BBB). The very poor water solubility of most promising neuroprotectants limits their delivery to the affected part of the brain. Nowadays, nanoparticles (NPs) have attracted much attention as promising drug carriers that could deliver therapeutics to their specific molecular targets. Herein, we present a novel methodology for delivering hydrophobic neuroprotective substances through BBB using multifunctional polymeric-based nanoparticles (NPs).

The drug-loaded NPs were prepared from nanoemulsion template methods, i.e., the spontaneous emulsification solvent evaporation method [1]. Subsequently, NPs were modified using the layer-by-layer approach by creating multifunctional polyelectrolytes shells. The obtained NPs were characterized by determination of their size distribution and zeta potential. For initial tests we have chosen two types of empty nanocarriers abbreviated as AOT/(PLL/PGA)₂-g-PEG and PCL/(PLL/PGA)₂-g-PEG without or with rhodamine B as fluorescent marker. As neuroprotectants we selected cyclosporine A (CsA) and tacrolimus (FK506) due to their anti-apoptotic, immunosuppressive and anti-inflammatory properties. Human neuroblastoma SH-SY5Y cell line was used to estimate the biocompatibility of nanocarriers loaded with appointed drug in the cellular viability quantification and cell death assessment using WST-1 and LDH tests, respectively. In parallel, we examined the neuroprotective potential of encapsulated drugs against oxidative stress-induced cytotoxicity. Ability of the rhodamine-labeled nanoparticles to cross BBB was studied using hCMEC/D3 cell line.

Results showed that the both kinds of new designed polymeric nanocarriers affected viability of SH-SY5Y cells only when used in the highest concentrations - in higher dilutions are devoid of cytotoxicity. We demonstrated that encapsulated CsA and FK506 moderately reduced H₂O₂-evoked cell damage in SH-SY5Y cells. In addition, both types of nanoparticles crossed BBB in its *in vitro* model in time-dependent manner. The maximum fluorescence intensity, which corresponds to the maximum quantity of NPs that passed BBB in chosen model, was obtained after 48 hour of treatment. Overall, these data point to biocompatibility and potential utility of proposed polymeric-based nanoparticles for transporting neuroprotective substances to central nervous system.

Acknowledgements: The authors thank the National Science Centre in Poland for financial support (Grant no. 2020/39/B/NZ7/01913).

1. M. Szczęch, et al., *Nanomaterials*. 2020, 10, 496-511

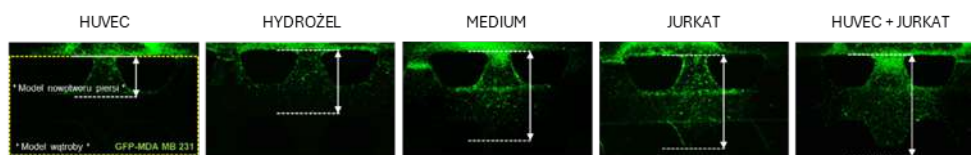


Podejście *Lab-on-a-Chip* do modelowania inwazji nowotworu piersi do wątroby

Joanna Konopka, Joanna Roszczyk, Elżbieta Jastrzębska, Agnieszka Żuchowska

*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
e-mail: agnieszka.zuchowska@pw.edu.pl*

Ponad 13% kobiet walczy z nowotworem piersi. Pomimo kosztownego leczenia 1/4 przypadków kończy się śmiercią spowodowaną przerzutowaniem komórek nowotworowych do organów wtórnych. Opracowanie skutecznych terapii wymaga bardziej złożonych modeli analitycznych niż powszechnie stosowane 2D modele komórkowe *in vitro*. Podejście *multi-Organ-on-Chip* (mOoC) integruje ze sobą model guza pierwotnego oraz wtórne miejsce rozwoju nowotworu wydają się być obiecującym rozwiązaniem. Podjęto dotychczas na świecie tylko 3 próby zintegrowania mikrośrodowiska nowotworu piersi z organami wtórnie zasiedlonymi przez guza [1-3]. Dlatego proponujemy nowe podejście badawcze w celu odtworzenia inwazji raka piersi do wątroby przy użyciu mOoC.



Rys. 1. Zestawienie przedstawiające migrację komórek nowotworowych - GFP-MDA-MB-231 w różnych warunkach.

Zaproponowany mikroukład integruje 3D model nowotworu piersi oraz 3D model wątroby, które są od siebie oddzielone za pomocą różnych barier takich jak: (i) kolagen typu I, (ii) medium hodowlane, (iii) komórki Jurkat, (iv) 3D modelu mikronaczynia, (v) 3D model mikronaczynia wypełniony zawiesiną komórek Jurkat. W ramach badań przeanalizowano morfologię, żywotność oraz rozmieszczenie przestrzenne poszczególnych typów komórek podczas 10-dniowej hodowli (Rys. 1). Zaobserwowano, że komórki HUVEC i Jurkat synergicznie wpływają na rozmieszczenie przestrzenne komórek nowotworowych (GFP-MDA-MB-231). Bariera śródbłonkowa jest nieprzepuszczalna dla GFP-MDA-MB-23, podczas gdy komórki Jurkat promują inwazję GFP-MDA-MB-231 przez światło zasiane komórkami HUVEC. Potencjał analityczny modelu oceniono z wykorzystaniem doksorubicyny.

Badania wykonano w ramach projektu BIOTECHMED-3 (WUT) No. 504/04496/1020/45.010420

1. Zuchowska, A., et al. 2022. *Organs-on-a-Chip* 4, 100014.
2. Conceição, F., et al. 2022. *Mater. Today Bio* 13.
3. Ozkan, A., et al, 2019. *Biotechnol. Bioeng.* 116, 1201–1219.

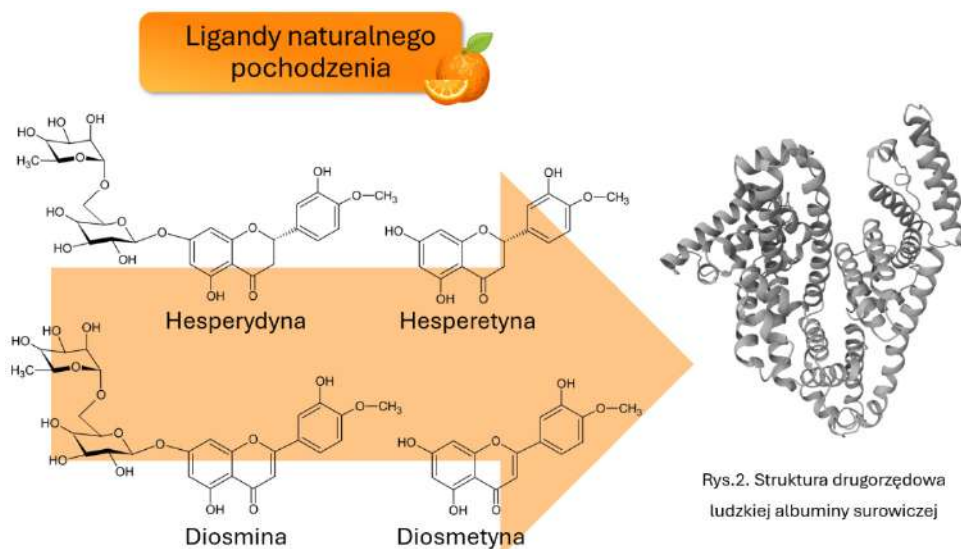


Wykorzystanie spektroskopii fluorescencyjnej w badaniach oddziaływań wybranych flawonoidów z owoców cytrusowych z ludzką albuminą (HSA)

Anna Kościk, Joanna Makowska, Krzysztof Żamojć

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska.
e-mail: anna_kos-1998@wp.pl

Kształt białka determinuje jego czynność biologiczną. Wprowadzane do organizmu substancje chemiczne mogą wchodzić w interakcje z białkami zmieniając ich kształt. Skutkiem może być zmiana funkcji białka bądź całkowita utrata jego czynności biologicznej. Przeprowadzone eksperymenty miały na celu zbadanie oddziaływań między czterema komercyjnie stosowanymi flawonoidami, a ludzką albuminą surowiczą (HSA). Związki wyselekcjonowano na podstawie różnic w budowie strukturalnej. Dwa badane związki posiadają fragment cukrowy w swojej strukturze. Hesperydyna jest cukrową pochodną hesperetyny, a diosmina cukrową pochodną diosmetyny. Kolejną różnicą jest obecność wiązania podwójnego w szkielecie 6-hydroksykumarynowym.



Rys. 1. Schemat badań (wykonanie własne, Anna Kościk)

Flawonoidy naturalnie obecne w mięszu cytrusów, takich jak cytryna, pomarańcza słodka, czy klementynka, wykorzystywane są jako aktywne składniki w różnego rodzaju preparatach leczniczych i suplementach diety, które wspierają zdrowie naczyń krwionośnych. Analiza zmian intensywności fluorescencji pozwoliły na oszacowanie charakteru oddziaływań pomiędzy HSA, a hesperydyną i hesperetyną oraz diosminą i diosmetyną. Zostało udowodnione, że na efektywność wiązania w/w ligandów do albuminy wpływa ich struktura chemiczna oraz pH zastosowanego buforu biologicznego.

1. O. Grabowska, S.A. Samsonov, L. Chmurzyński, D. Wyrzykowski, K. Żamojć, Spectrochim. Acta A, 293 (2023), 122505



Fluorescencyjny fulleren C_{70} - od syntezy po badania toksykologiczne

Dominik Dreszer^{1*}, Grzegorz Szewczyk², Magdalena Szubka³, Katarzyna Malarz^{3,4}, Anna Urbisz⁵,
Karol Małota⁵, Magdalena Rost-Roszkowska⁵, Robert Musioł¹, Maciej Serda¹

¹*Institut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Szkolna 9 40-006 Katowice, e-mail: *dominik.dreszer@us.edu.pl*

²*Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 7 30-387 Kraków*

³*Institut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych,
Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1 41-500 Chorzów*

⁴*Śląskie Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów*

⁵*Institut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska, Wydział Nauk Przyrodniczych,
Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Jagiellońska 28, 40-032 Katowice*

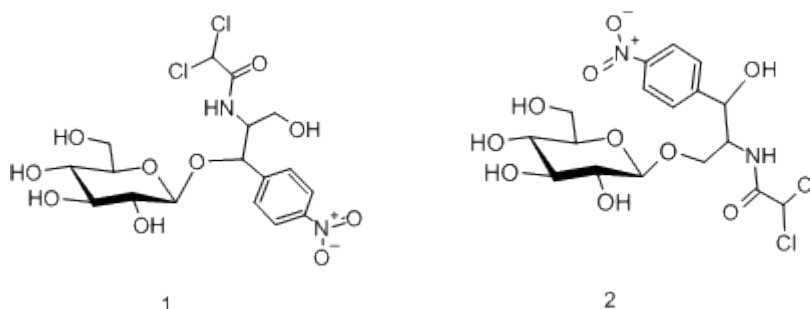
Modyfikowane chemicznie nanomateriały fullerenowe przyciągają uwagę badaczy nauk biomedycznych, głównie dzięki opracowaniu nowych metod syntetycznych pozwalających zwiększyć ich rozpuszczalność w wodzie i polepszyć biodystrybucję. Możliwość dołączania do klatki fullerenowej zaprojektowanych wcześniej cząsteczek w sposób kontrolowany m.in. przy wykorzystaniu reakcji Bingela-Hirscha czy Prato pozwoliło tym związkom na znalezienie zastosowań w szeroko pojętej nanomedycynie, m.in. jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej nowotworów, czy nanoterapeutyki o działaniu przeciwwirusowym i przeciwbakteryjnym. W przeprowadzonych badaniach zsyntezowano i scharakteryzowano fizykochemicznie rozpuszczalny w wodzie fluorescencyjną pochodną [70]fullerenu. Pomiarów biofizyczne potwierdziły powstawanie reaktywnych form tlenu, mianowicie tlenu singletowego (1O_2), ze słabym sygnałem dla anionorodników nadadtlenkowych ($O_2^{\cdot-}$) podczas naświetlania roztworów pochodnej [70]fullerenu. Badania toksykologiczne przeprowadzone na modelu *Drosophila melanogaster* wykazały, że utworzona pochodna C_{70} posiada lepszą biodostępność niż czysty fulleren C_{70} . Wierzymy, że opracowana przez nas metodologia syntetyczna zaoferuje lepszą strategię syntezy rozpuszczalnych w wodzie nanomateriałów fullerenowych, fluoryzujących powyżej 650 nm, o potencjalnych zastosowaniach w bioobrazowaniu i nanoterapeutykach aktywowanych światłem.



Forma glikozydowa chloramfenikolu odporna na działanie acetylotransferazy chloramfenikolowej z *E. coli*.

Mariusz Dziadas*, Natalia Pachura, Anna Duda-Madej, Mateusz Garbicz, Tomasz Gębarowski, Alicia Domínguez-Martín, Magdalena Rowińska-Żyrek

Ze względu na wzrost infekcji szpitalnych i rosnącą oporność na antybiotyki, potrzebne są nowe substancje do zwalczania bakterii. Specyficzna glikozylacja chloramfenikolu umożliwiła jego zastosowanie jako potencjalnie nowego proleku antybiotykowego odpornego na rekombinowaną acetylotransferazę chloramfenikolową (EC 2.3.1.28) z opornego szczepu *E. coli*. Potencjał przeciwdrobnoustrojowy proleku chloramfenikolu został zbadany przy użyciu bakterii *S. aureus* MRSA, *E. coli* ESBL i *P. aeruginosa*.



Zsyntetyzowane dwie formy glikozydowe chloramfenikolu (Rys. 1 i 2) okazały się całkowicie odporne na działanie acetylotransferazy chloramfenikolowej, co zostało potwierdzone testami biochemicznymi oraz analizami chromatograficznymi i spektrometrią masową. Ponadto osiągnięto znacznie lepszą rozpuszczalność we wodzie i udowodniono, że nowe formy glikozydowe chloramfenikolu są mniej toksyczne dla ludzkich fibroblastów. Badania z użyciem specyficznej beta glikozydazy (EC 3.2.1.21) wskazują na wysoki potencjał formy glikozydowej chloramfenikolu jako antybiotyku uwalnianego enzymatycznie w miejscu aplikacji.

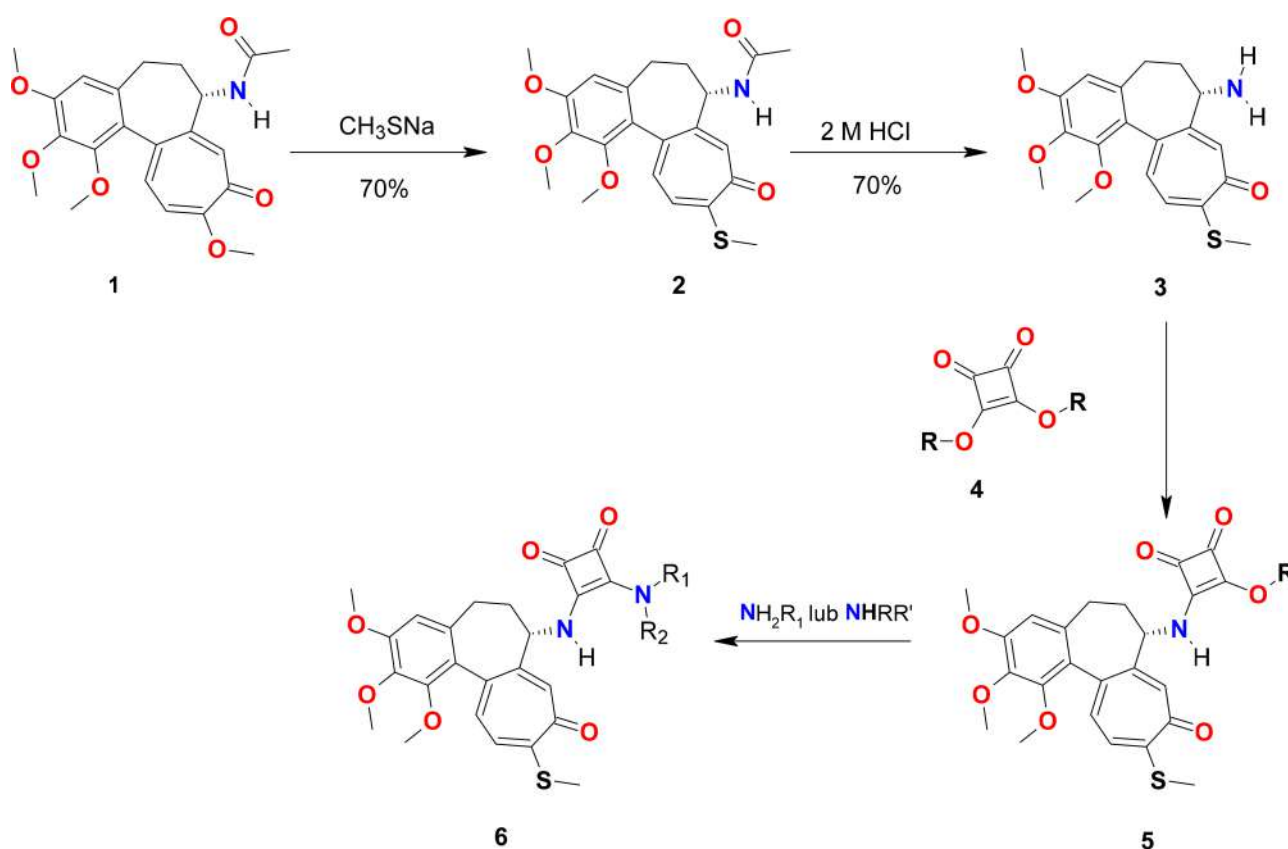


Synteza, analiza strukturalna i ocena właściwości przeciwnowotworowych nowych pochodnych kolchicyny z analogami kwasu kwadratowego

Alicja Wijata, Adam Huczyński, Agnieszka Grajewska

Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: aliwij@amu.edu.pl

Kolchicyna **1** jest związkiem chemicznym o wysokiej aktywności przeciwnowotworowej, jednakże nie znajduje zastosowania w chemioterapii z powodu jej ogólnoustrojowej toksyczności¹. W celu wykorzystania potencjału tego alkaloidu, obniżenia jego toksyczności i poprawy właściwości terapeutycznych prowadzone są selektywne modyfikacje jej struktury. Kwas kwadratowy **4** (R=H) jest czterocząłowym symetrycznym związkiem, którego analogi wykazują różnorodne właściwości biologiczne spowodowane obecnością donorów i akceptorów wiązań wodorowych².



Rys. 1. Synteza nowych pochodnych kolchicyny.

W wyniku syntezy otrzymaliśmy dwadzieścia amidowych pochodnych kolchicyny zawierających szkielet kwasu kwadratowego. Struktury związków zostały scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych i spektrometrycznych. Cała seria związków została poddana analizom na aktywność cytostatyczną wobec kilku linii komórek nowotworowych. Wyniki analiz wykazały interesujące właściwości antyproliferacyjne tych pochodnych.

1. A. Kumar, P. R. Sharma, D. M. Mondhe, *Anticancer Drugs*, 2017, 28, 250.
2. J. Chasak, V. Slachtova, M. Urban, L. Brulíkova, *Eur. J. Med. Chem.*, 2021, 209.



Nowe spojrzenie na mechanizm powstawania kokryształów i wymiany koformerów w procesach wymuszonych bodźcami mechanicznymi i/lub termicznymi

Katarzyna Trzeciak, Marta K. Dudek, Marek J. Potrzebowski, Sławomir Kaźmierski

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
e-mail: katarzyna.trzeciak@cbmm.lodz.pl

W ciągu ostatnich dwóch dekad w różnych gałęziach przemysłu, w tym w energetyce, przemyśle spożywczym, rolnictwie i farmaceutyce, poświęcono wiele uwagi szerokiej gamie materiałów zawierających składniki organiczne i/lub nieorganiczne.¹ W zastosowaniach farmaceutycznych materiały te wykorzystywane są jako zaawansowane systemy transportu leków, a także innowacyjne formy aktywnych składników farmaceutycznych (API).² Wśród różnych modyfikacji API szczególne miejsce zajmują dziś kokryształy farmaceutyczne, które mogą poprawić właściwości fizykochemiczne, a co za tym idzie, biodostępność wielu substancji leczniczych.³ Dużo wysiłku włożono w optymalizację procedur syntezy prowadzących do pożądanego produktu. Ogólnie procedury te można podzielić na metody mokre (np. krystalizacja) i metody bezrozpuszczalnikowe (czyste mielenie, topienie/wyłaczanie na gorąco).⁴ W szczególności uznano, że te ostatnie metodologie są atrakcyjne ze względów środowiskowych i ekonomicznych. Jednakże zrozumienie mechanizmu powstawania układów wieloskładnikowych na poziomie molekularnym w stanie stałym pozostaje wyzwaniem naukowym, zwłaszcza w przypadku metod mielenia kulowego.^{5,6} Innym ważnym aspektem zrozumienia powstawania kokryształów jest wymiana koformerów podczas mielenia mechanochemicznego oraz selektywność w kierunku jednego produktu w konkurencyjnych reakcjach mechanochemicznych.^{7,8}

Wykorzystując kokryształy etenzamidu z kwasami dikarboksyłowymi (glutarowym, etylmalonowym oraz maleinowym) i różne techniki analityczne, w tym spektroskopię NMR w cieple stałym, zostanie przedstawiony wieloetapowy mechanizm powstawania tych układów binarnych przy zastosowaniu młyna kulowego, topienia, rotora NMR z wirowaniem pod magicznym kątem (MAS) oraz poruszone będą aspekty wymiany koformerów w kokryształach.

Podziękowanie: Projekt został dofinansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu nr. UMO-2017/25/B/ST4/02684 oraz środkami z Regionalnego Programu Operacyjnego UE Województwa Łódzkiego RPLD.01.01.00-10-0008/18. Wykorzystano zasoby infrastruktury PLGrid w ramach grantu obliczeniowego nr. PLG/2022/015813.

1. M. S. Saveleva, K. Eftekhari, A. Abalymov, T. E. L. Douglas, D. Volodkin, B. V. Parakhonskiy, A. G. Skirtach, *Front. Chem.* 2019, 7, 179.
2. V. Biju, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 744.
3. G. Bolla, B. Sarma, A. K. Nangia, *Chem. Rev.* 2022, 122, 11514.
4. M. Karimi-Jafari, L. Padrela, G. M. Walker, D. M. Croker, *Cryst. Growth Des.* 2018, 18, 6370.
5. D. Hasa, W. Jones, *Adv. Drug Delivery Rev.* 2017, 117, 147.
6. Y. Xiao, C. Wu, X. Hu, K. Chen, L. Qi, P. Cui, L. Zhou, Q. Yin, *Cryst. Growth Des.* 2023, 23, 4680.
7. M. K. Dudek, J. Śniechowska, A. Wróblewska, S. Kaźmierski, M. J. Potrzebowski, *Chem. Eur. J.* 2020, 26, 13264.
8. P. P. Mazzeo, G. I. Lampronti, A. A. L. Michalchuk, A. M. Belenguer, A. Bacchi, F. Emmerling, *Faraday Discuss.* 2023, 241, 289.



Receptory GPCR w chemioinformatycznym projektowaniu leków

Adam Margas

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: a.margas@student.uw.edu.pl*

Wykład będzie miał na celu przybliżenie tematyki receptorów GPCR, ich roli jako celów molekularnych w projektowaniu leków i współczesnych narzędzi chemioinformatycznych. Słuchacz zostanie przeprowadzony przez kolejne kroki współczesnego procesu projektowania leków – indentyfikacja celu molekularnego powiązanego z założonym celem terapeutycznym, budowanie modeli w oparciu o narzędzia teoretyczne i wyniki eksperymentalne (pochodzące z krystalografii i mikroskopii elektronowej), poszukiwanie potencjalnych cząsteczek oraz ich optymalizacja w celu przygotowania kandydatów do badań przedklinicznych. Wykład zostanie wzbogacony o perspektywę z obecnie prowadzonych badań nad psychodelikami i ich analogami w kontekście zastosowań terapeutycznych w leczeniu zespołu stresu pourazowego, uzależnień oraz depresji lekoopornej.

1. Zhang, Mingyang, Ting Chen, Xun Lu, Xiaobing Lan, Ziqiang Chen, and Shaoyong Lu. "G protein-coupled receptors (GPCRs): advances in structures, mechanisms, and drug discovery." *Signal Transduction and Targeted Therapy* 9, 1 (2024): 88.



Mikrosystemy do efektywnej selekcji plemników

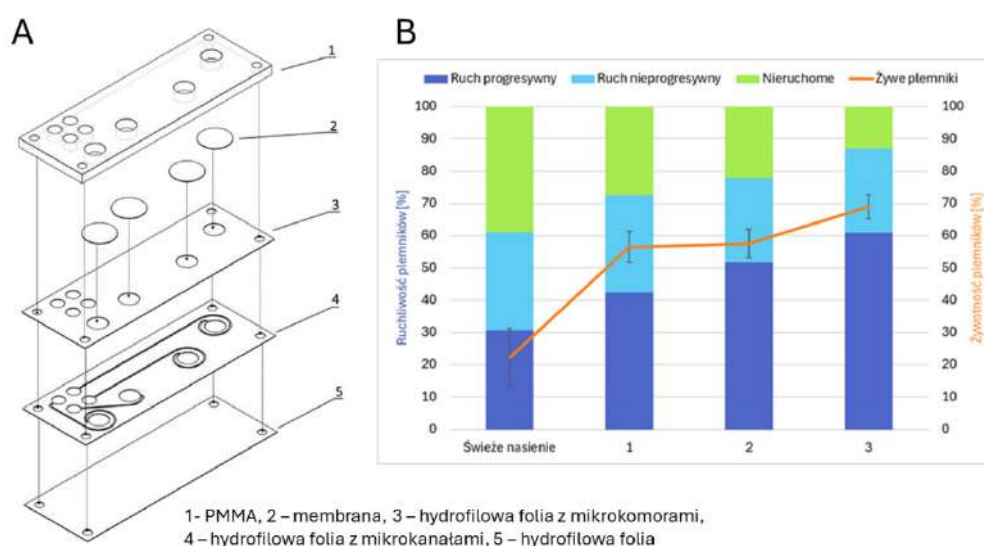
Ilona Grabowska-Jadach¹, Magdalena Gapińska¹, Kamil Żukowski², Michał Chudy¹, Artur Dybko¹

¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Biotechnologii Medycznej,
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

²CEZAMAT Politechniki Warszawskiej, ul. Poleczki 19, 02-822 Warszawa

Obecnie niepłodność stała się problemem, z którym boryka się aż jedna na sześć par starających się o dziecko. U kobiet najczęściej występującymi przyczynami niepłodności są: zaburzenia owulacji, endometrioza, niedrożność lub uszkodzenia jajowodów. Natomiast u mężczyzn jest ona zazwyczaj efektem zaburzenia w wyrzucaniu nasienia lub braku prawidłowego poziomu i jakości plemników w nasieniu [1]. W przypadku występowania niektórych z wymienionych problemów zdrowotnych jedynym rozwiązaniem prowadzącym do uzyskania potomstwa jest wykorzystanie technik wspomaganego rozrodu (ang. *assisted reproductive technologies*, ART). Zapłodnienie *in vitro* (IVF) jest zdecydowanie najczęściej wykonywaną procedurą ART, a jednym z etapów tej procedury jest selekcja plemników, które w kolejnym etapie wykorzystywane są do zapłodnienia komórek jajowych.

Zakres przeprowadzonych badań obejmował zaprojektowanie i wytworzenie różnych geometrii mikrosystemów oraz sprawdzenie czy ich wykorzystanie umożliwia selekcję żywych plemników wykazujących ruch postępowy. Opracowane mikrosystemy charakteryzowały się budową warstwową, a poszczególne elementy były wykonane z różnych materiałów (warstwy hydrofilowe, warstwy klejące, warstwy hydrofobowe, PMMA). Na **Rysunku 1a** przedstawiono przykładowy mikrosystem, który był wykorzystywany w badaniach. Ocenę jakości nasienia dokonywano na podstawie dwóch parametrów: żywotności plemników oraz ich ruchliwości postępowej. Wartości tych parametrów określano zarówno przed, jak i po procesie selekcji w oparciu o komputerową analizę badanej próbki (ang. *Computer Assisted Sperm Analysis*, CASA). Na **Rysunku 1b** przedstawiono wykres obrazujący zmianę parametrów nasienia przed i po selekcji przeprowadzonej w jednym z mikrosystemów. Parametry plemników po selekcji uległy znacznej poprawie (wzrost żywotności o 50%, wzrost ruchliwości postępowej o 30%).



Rys. 1a. Schemat budowy mikrosystemu, b. Wykres przedstawiający ruchliwość i żywotność plemników wyselekcjonowanych w mikrosystemie.



Nowatorskie koniugaty nanocząstek złota jako klucz do ultraczułych testów przepływu bocznego

Zuzanna Woźniak, Maria Królak, Maciej Bagiński, Wiktor Lewandowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
e-mail: z.wozniak3@student.uw.edu.pl*

Diagnostyka medyczna to dziedzina, która odgrywa fundamentalną rolę w opiece zdrowotnej, umożliwiając identyfikację chorób, a w konsekwencji wprowadzenie adekwatnego leczenia. Niewyobrażalne jest funkcjonowanie współczesnego i przyszłego świata bez możliwości detekcji szerokiego wachlarza patogenów. Dziedzina ta nieustannie się rozwija, a udoskonalenie wykorzystywanych w jej obrębie narzędzi wzbudza szerokie zainteresowanie w świecie nauki oraz w przemyśle.

Globalny zasięg pandemii COVID-19 jedynie uwidoczniał ogromne znaczenie testów diagnostycznych, które charakteryzują się szybkim czasem detekcji, specyficnością oraz czułością [1]. Powyższe warunki spełniają immunochromatograficzne testy przepływu bocznego (LFA). Do ich największych zalet należą możliwość uzyskania wyniku w krótkim okresie, bez konieczności stosowania kosztownej aparatury oraz bez obecności wykwalifikowanej kadry. Te właściwości sprawiają, że LFA mogą stać się skutecznym narzędziem, umożliwiającym detekcję antygenów w krajach słabo rozwiniętych, gdzie choroby zakaźne wciąż stanowią istotne zagrożenie. Co więcej, mogą one również odegrać kluczową rolę w diagnostyce chorób nowotworowych [2], które znajdują się na szczycie potencjalnych problemów krajów cywilizowanych.

Dostępne na rynku testy przepływu bocznego, pomimo szeregu zalet, wciąż wymagają udoskonalenia, przede wszystkim pod względem czułości, aby zwiększyć wiarygodność uzyskiwanych wyników. Istnieje szereg parametrów, których optymalizacja może przyczynić się do zrealizowania wspomnianego efektu [3]. Jednym z nich jest modyfikacja implementowanych do układu reporterów. W ramach powyższych badań jako reportery wykorzystywałam nanocząstki złota koniugowane z przeciwciałami nakierowanymi na odpowiednie antygeny. Analizowałam wpływ różnych czynników, takich jak: rozmiar i morfologia, na limit detekcji samodzielnie konstruowanych testów diagnostycznych. Nasze innowacyjne podejście może przyczynić się do rewolucji w detekcji analitów w diagnostyce medycznej.

1. Budd, Jobie, et al., Nature Reviews Bioengineering 2023, 1.1, 13-31.
2. Mahmoudi, Tohid, Miguel de la Guardia, and Behzad Baradaran, TrAC Trends in Analytical Chemistry 2020, 125, 115842.
3. Liu, Yilin, et al., ACS nano 2021, 15.3, 3593-3611.



Potencjał antyoksydacyjny nowych pochodnych 2-(cyklopentyloamino)tiazol-4(5H)-onu

Szymon Baumgart¹, Monika Strumowska¹, Monika Przybysz¹, Anita Płazińska², Aneta Archęła²,
Klaudia Kowalczyk², Renata Studzińska¹

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Wydział Farmaceutyczny,
Katedra Chemii Organicznej, Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz, Polska

²Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Wydział Farmaceutyczny, Zakład Biofarmacji,
Chodźki 4a, 20-093 Lublin, Polska
e-mail: monikasturmowska@gmail.com

Nowotwory złośliwe są globalnym problemem zdrowotnym oraz jedną z głównych przyczyn zgonów na świecie. Obecnie stosowane leki przeciwnowotworowe coraz częściej dają niewystarczające wyniki oraz powodują ciężkie działania niepożądane. W związku z tym konieczne jest poszukiwanie nowych związków o wysokiej aktywności przeciwnowotworowej. Pochodne 2-aminotiazol-4(5H)-onu (pseudotiohydantoiny) są klasą związków charakteryzujących się szerokim wachlarzem aktywności biologicznych w tym m. in. działaniem przeciwnowotworowym. Związki należące do tej grupy wykazują silne działanie przeciwnowotworowe poprzez hamowanie takich enzymów jak: kinaza zależna od cykliny 1, kinaza zależna od cykliny 2, anhydraza węglanowa, czy też ludzka kinezyna mitotyczna Eg5 [1-4]. Wymienione powyżej mechanizmy podkreślają silne właściwości przeciwnowotworowe pochodnych 2-aminotiazol-4(5H)-onu, jednak pojawiają się dowody, że związki te mogą również wykazywać swoje działanie poprzez modulację reaktywnych form tlenu (ROS) w komórkach nowotworowych (wzrost poziomu ROS w komórkach nowotworowych indukuje ich apoptozę).

Serię dziewięciu nowych *N*-cyklopentylo- pochodnych pseudotiohydantoiny zsyntetyzowano w reakcji cyklopentylotiomocznika z odpowiednimi α -bromoestrami [5]. W zależności od podstawnika znajdującego się w cząsteczce α -bromoestru reakcje były prowadzone w różnych warunkach.

Poziom reaktywnych form tlenu zbadano na pięciu liniach komórek nowotworowych (Caco-2, PANC-1, U-118 MG, SK-MEL-30, MDA-MB-231), na które wcześniej podziałano otrzymanymi związkami w stężeniu 500 μ M. Wykonane badanie wykazało, że największy wzrost ROS odnotowano dla linii PANC-1. Ponadto równie wysoki wzrost produkcji ROS zaobserwowano dla linii U-118 MG, Caco-2 i SK-MEL-30 [5]. Bazując na otrzymanych wynikach można stwierdzić, że pochodne pseudotiohydantoiny posiadają potencjał do modulowania ROS, dlatego też uzasadnione są dalsze badania w tym kierunku.

1. M.T.M, Nemr, et al., RSC Adv. 2021, 11, 26241–26257.
2. N.E.A.A., El-Sattar, et al., Chem. Pharm. Bull. 2021, 69, 106–117.
3. S.P., Khathi, et al., Bioorg. Med. Chem. Lett. 2018, 28, 2930–2938.
4. Chen, et al., Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007, 17, 2134–2138.
5. S. Baumgart et al., Int. J. Mol. Sci. 2023, 24(8), 7252.



Pochodne 2-amino-1-tia-3-azaspiro[4.5]dek-2-en-4-onu jako selektywne inhibitory 11 β -HSD1

Szymon Baumgart¹, Daria Kupczyk², Monika Przybysz¹, Wojciech Płaziński³, Renata Studzińska¹

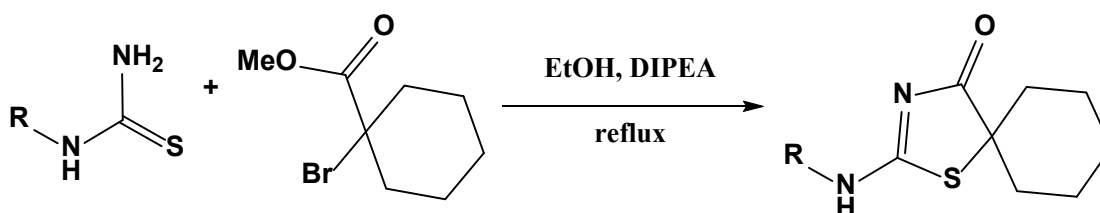
¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Chemii Organicznej,
e-mail: rstud@cm.umk.pl

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Lekarski, Katedra Biologii i Biochemii Medycznej

³Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, Kraków

Glukokortykoidy należą do grupy hormonów steroidowych wytwarzanych przez korę nadnerczy i są one niezbędne do prawidłowego utrzymania funkcji metabolicznych (w tym metabolizmu lipidów i węglowodanów) i homeostatycznych organizmu człowieka. Wydzielanie glikokortykoidów jest regulowane obwodowo przez oś podwzgórze-przysadka-nadnercza (HPA) na zasadzie podwójnego sprzężenia zwrotnego, ale również na poziomie tkankowym przez dehydrogenazę 11 β -hydroksysteroidową typu 1 (11 β -HSD1) oraz typu 2 (11 β -HSD2). 11 β -HSD1 jest enzymem, który katalizuje wewnątrzkomórkową przemianę nieaktywnego kortyzonu w aktywny biologicznie kortyzol, natomiast 11 β -HSD2 katalizuje reakcję odwrotną. Nadmiar glikokortykoidów powoduje zaburzenie gospodarki metabolicznej organizmu, co prowadzi do rozwoju zaburzeń metabolicznych, takich jak otyłość brzuszna, insulinooporność, czy dyslipidemia. W ostatnich latach dowiedziono, że zaburzenia regulacji aktywności 11 β -HSD1, zwłaszcza tej zlokalizowanej w trzewnej tkance tłuszczowej leży u podstaw patogenetycznych takich chorób, jak otyłość czy cukrzyca typu 2, które stanowią istotne składowe zespołu metabolicznego. Zatem hamowanie 11 β -HSD1 stanowi obiecującą koncepcję terapii leczenia chorób związanych z zespołem metabolicznym. W związku z tym w ciągu ostatnich lat obserwuje się znaczną aktywność w kierunku zgłębienia roli tego enzymu w patogenezie zespołu metabolicznego oraz odkrywania nowych związków chemicznych jako specyficznych inhibitorów 11 β -HSD1. Spośród wielu różnych grup związków organicznych testowanych jako inhibitory 11 β -HSD1, na uwagę zasługują pochodne 2-aminotiazol-4(5H)-onu.

Zsyntetyzowano szereg pochodnych 2-amino-1-tia-3-azaspiro[4.5]dek-2-en-4-onu z różnymi podstawnikami (metyl, allil, izopropyl, *t*-butyl, adamantyl, cykloheksyl, cyklopentyl) w grupie aminowej i przetestowano w kierunku hamowania aktywności 11 β -HSD1. Wiele z nich charakteryzuje się wysoką aktywnością hamującą, porównywalną z karbenoksolonem i wyższą selektywnością. Badane związki w stężeniu 10 μ M hamują aktywność 11 β -HSD1 w zakresie od 48 do 94% (IC₅₀ do 40 nM).



Rys. 1. Synteza pochodnych 2-amino-1-tia-3-azaspiro[4.5]dek-2-en-4-onu.

1. R. Studzińska, R. Kołodziejka, D. Kupczyk, W. Płaziński, T. Kosmalski, *Bioorganic Chem.* 2018, 79, 115.
2. R. Studzińska, D. Kupczyk, W. Płaziński, S. Baumgart, R. Bilski, R. Paprocka, R. Kołodziejka, *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 8609.
3. D. Kupczyk, R. Studzińska, R. Bilski, S. Baumgart, R. Kołodziejka, A. Woźniak, *Molecules* 2020, 25, 4233.
4. D. Kupczyk, R. Studzińska, S. Baumgart, R. Bilski, T. Kosmalski, R. Kołodziejka, *Molecules* 2021, 26, 2612.
5. S. Baumgart, D. Kupczyk, A. Archęła, O. Koszła, P. Sołek, W. Płaziński, A. Płazińska, R. Studzińska *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 7252.



Crude glycerol and its applications in biocatalysis

Edyta Strzelec, Maria J. Chmiel

AGH University of Krakow, Faculty of Energy and Fuels
e-mail: strzelec@agh.edu.pl

One of the new ideas of raw glycerol management is its conversion to lactic acid and other chemical compounds. The biotechnological method is based on the use of microorganisms as biocatalysts that are able to metabolize glycerol as a carbon source into other products, for example organic acids. This happens through fermentation.

Interestingly, lactic acid bacteria can be homo or heterofermentative, i.e., they can produce only one chemical compound or several - thanks to which we have control over fermentation and its products.

The aim of study was glycerol fermentation into lactic acid using microorganisms. During experiments growth of bacteria on liquid media with glycerol addition was tested. The density of cultures was measured using a DEN-1 densitometer (BioSan). Lactic acid bacteria (used for experiments) were selected strains from White Labs Pure (WLP): *Lactobacillus delbrueckii* [WLP 677] (Fig. 3), *Lactobacillus brevis* [WLP 672] (Fig. 1) and from American Type Culture Collection (ATCC): *Lactobacillus rhamnosus* [ATCC 7469] (Fig. 4), *Lactobacillus plantarum* [ATCC 8014] (Fig. 5) and *Lactobacillus leichmanii* [ATCC 7830] (Fig. 2). Bacteria were observed under the microscope before, during and after fermentation. The largest growth of bacteria on the medium with the addition of low and high concentrations of glycerol was obtained after two days, after which this number decreased in most measurements. The production of lactic acid during the bacteria growth in the MRS broth model medium was monitored by UV-Vis.

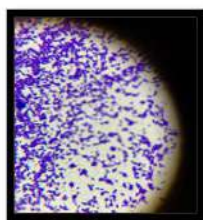


Fig. 1.

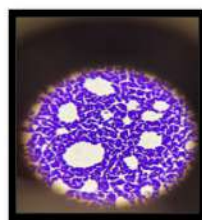


Fig. 2.

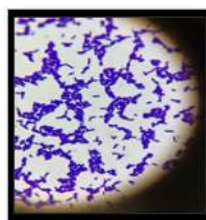


Fig. 3.

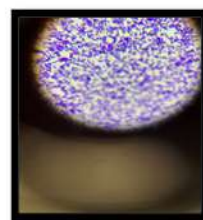


Fig. 4.

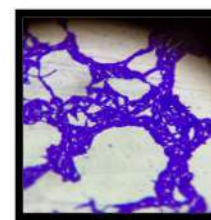


Fig. 5.

Based on the obtained results, it can be concluded that all of selected bacteria are a good biocatalyst in glycerol fermentation, but the best one is *L. plantarum*. One of the fermentation products is lactic acid according to the obtained UV-Vis spectra.

As a result, glycerol does not deactivate the bacterial environment, favors the growth of microorganisms, can be converted into organic compounds, and the final compounds obtained are mainly lactic acid.

1. Capozzi, V.; Grieco, F. *Fermentation* 2021, 7, 32.
2. Dobson, R.; Gray, V.; Rumbold, K.; *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 2012,39,217-226.
3. Othman M. et al. (2017) Extractive Fermentation of Lactic Acid in Lactic Acid Bacteria Cultivation: A Review. *Front. Microbiol.* 8:2285. doi: 10.3389/fmicb.2017.02285.



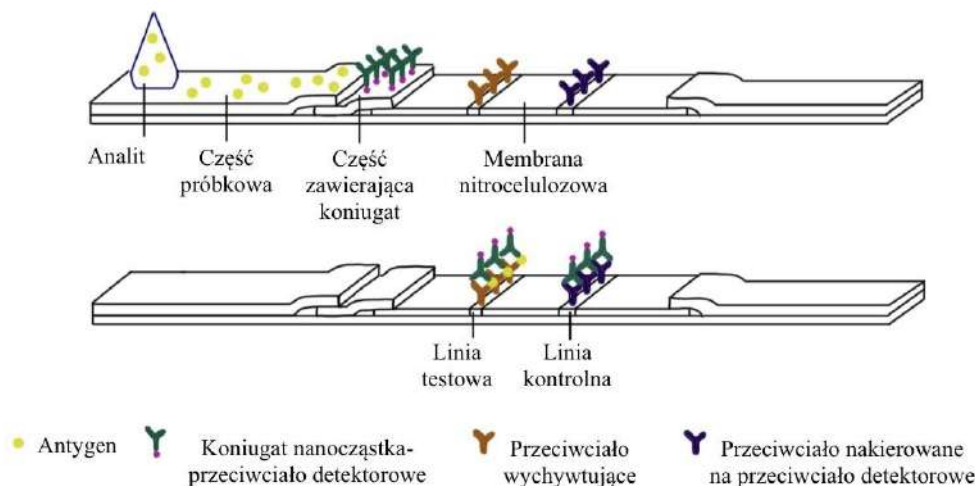
Synteza koniugatów nanocząstek złota o różnych morfologiach rdzenia metalicznego jako reporterów w testach przepływu bocznego

Amelia Kostecka, Ewelina Jurowiec, Maciej Bagiński, Wiktor Lewandowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
e-mail: a.kostecka@student.uw.edu.pl

Testy przepływu bocznego są popularnym narzędziem diagnostycznym. Kluczowym elementem w mechanizmie działania testu tego typu są skoniugowane z przeciwciałem nanocząstki złota. Przeciwciało odpowiada za połączenie się z wykrywanym antygenem, natomiast nanocząstka złota spełnia funkcję znacznika. Powszechnie wykorzystywane są do tego celu nanocząstki sferyczne. Są one stosunkowo łatwe w syntezie a ich specyficzne właściwości optyczne oraz stabilność pozwalają na wykorzystanie ich w produkcji tego typu testów. W ostatnim czasie pojawiły się jednak nowe propozycje, które w przyszłości mogą zastąpić nanocząstki sferyczne złota. Proponowane alternatywy różnią się zarówno morfologią jak i składem chemicznym. Są to między innymi nanocząstki złota pokryte irydem [1] lub niklem oraz nanocząstki platynowe [2].

Interesującymi właściwościami wyróżniają się również nanocząstki złota o innej strukturze niż sferyczne, takie jak na przykład nanotrójkiaty lub nanorody. Różnią się one właściwościami plazmonowymi. Celem wprowadzania nowych rodzajów nanocząstek jest zmniejszenie limitu detekcji, poprawa stabilności oraz specyficzności. W mojej pracy przeprowadziłam syntezę nanocząstek złota o różnych morfologiach rdzenia metalicznego. Wszystkie typy nanocząstek skoniugowałam z przeciwciałami, dodatkowo skonstruowałam testy przepływu bocznego w celu porównania efektywności różnych nanocząstek jako reporterów.



Rys. 1. Schemat przedstawiający sposób działania testu przepływu bocznego.

1. Wei, Zhiyuan, Keven Luciano, and Xiaohu Xia, ACS nano 2022, 16.12, 21609-21617.
2. Xi, Zheng, et al., Journal of the American Chemical Society 2021, 143.7, 2660-2664.

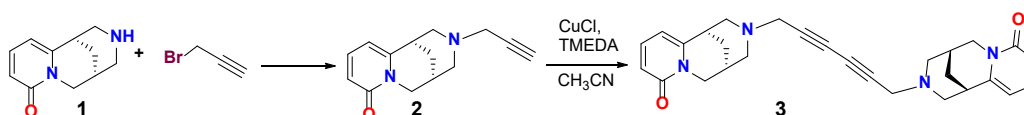


Charakterystyka spektralna pochodnych N-propargilocytyzyny

Anna K. Przybył, Ewa Krystkowiak, Farizat Aidyn

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: annaprz@amu.edu.pl

Przedstawiony projekt dotyczy nowych koniugatów bioaktywnego alkaloidu chinolizydynowego w reakcji Glasera-Haya. (-)-Cytyzyna (**1**) oraz jej pochodne oddziałują z receptorami nikotynowo-acetylocholinowymi (nAChR) i dzięki temu znalazły zastosowanie jako związki modelowe pomagające w zrozumieniu działania receptorów nACh. Znalazły także zastosowanie w leczeniu uzależnienia od nikotyny. [1,2] Zsyntetyzowane dimerowe pochodne cytyzyny 1,2-bisN-cytyzynyloetan oraz 1,4 bisN-cytyzynylo-butyna, w badaniach *in vivo* oraz *in vitro* wykazały silne oddziaływanie z receptorami nACh przypominające działanie nikotyny. [3] W naszym projekcie otrzymane zostały kolejne pochodne cytyzyny z potrójnym nienasyconym wiązaniem **2** i **3**.



Rys. 1. Synteza dimeru cytyzyny (**3**) w reakcji Glasera-Haya.

W ramach wstępnych analiz przeprowadzono pomiary widm absorpcji w zakresie UV-VIS pochodnej **2** oraz **3** w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika obserwuje się hipsochromowe przesunięcie maksimum długofalowego pasma i wzrost wartości molowego współczynnika absorpcji (ϵ_{\max}), podobnie jak dla (-)-cytyzyny (**1**). [4] Ponadto, stwierdzono, że wartości ϵ_{\max} pochodnej **3** są 1,7-1,8 razy wyższe w porównaniu do danych pochodnej **2**.

Podziękowanie: za nasiona złotokapu (*Laburnum anagyroides*), które pozyskano dzięki uprzejmości Dyrekcji i Pracowników Ogrodu Botanicznego UAM w Poznaniu, Dział Dendrologii i Geografii Roślin (ul. Dąbrowskiego 165, Poznań).

1. C.L. Morales-Perez, C.M. Noviello, R.E. Hibbs, *Nature* 538 (2016) 411-415
2. H. Rego Campello, et. al., *Chem* 4 (2018) 1710-1725
3. L. Ponzoni, et. al. *Psychopharmacology* 231 (2014), 4681-4693
4. E. Krystkowiak, A.K. Przybył, M. Bayda-Smykaj, J. Koput, A. Maciejewski, *Spectrochim Acta A* 203 (2018) 375-382



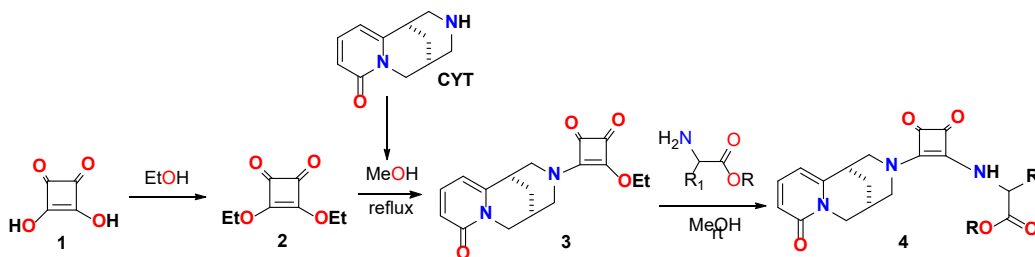
Synteza i analiza strukturalna nowych kwadramidów funkcjonalizowanych cząsteczką (-)cytyzyny

Anna K. Przybył¹, Alona Mintianska¹, Jan Janczak²

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
e-mail: annaprz@amu.edu.pl

Badania przedstawiają syntetyczną ścieżkę bifunkcyjnych pochodnych kwasu kwadratowego (**1**) poprzez modyfikację dietyloster-squarate (**2**) (Rys. 1). W oparciu o dane literaturowe, [1,2] dotyczące cząsteczki kwasu kwadratowego związek ten już znalazł zastosowanie w medycynie jako lek, a także jako nośnik innych leków. Natomiast, (-)-cytyzyna, która oddziałuje na centralny układ nerwowy, a jako agonista receptorów nikotynowo-acetylocholinowych (nAChR), znalazła zastosowanie jako szeroko rozpowszechniony lek, pomagający uwolnić się od nałogu palenia papierosów. Ponadto, ostatnie badania przedstawiają ten alkaloid chinolizydynowy jako związek, wykazujący aktywność neuroleptyczną, przeciwnowotworową a także czynnik regulujący poziom glukozy we krwi. [3,4]



Rys.1. Synteza pochodnych bi-funkcyjnych kwadramidów.

Zsyntetyzowane kwadramidoestry (**4**), będące koniugatami biologicznie czynnych cząsteczek, powinny także wykazywać określoną bioaktywność. Nowe związki (**4**) zostały poddane analizie strukturalnej metodami spektroskopowymi i spektrometrycznymi.

Podziękowanie: dyrekcji oraz pracownikom Ogrodu Botanicznego UAM w Poznaniu za nasiona złotokapu (*Laburnum anagyroides*) do ekstrakcji cytyzyny.

1. J. Chasák, V. Šlachtová, M. Urban, L. Brulíková. Eur. J. Med. Chem. 2021, 209:112872
2. T. Tremblay, et al. ACS Med. Chem. Lett. 2023, 14, 217
3. X. Wang et al., Biomed. Pharmacother. 2024, 171, 116210
4. P.Pozzi, et al., Tumori Journal. 2023, 110(2), 124



Synteza i zastosowanie anizotropowych, chiralnych morfologicznie nanocząstek złota w pELISA skierowanym na detekcję *TNF α*

Malwina Hamera¹, Natalia Kowalska¹, Wiktor Lewandowski¹

¹Pracownia Syntezy Nanomateriałów Organicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
e-mail: m.hamera2@student.uw.edu.pl

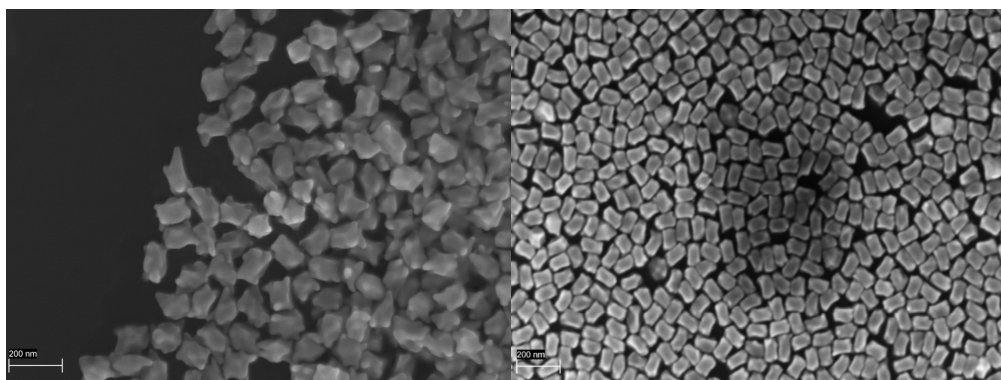
ELISA (ang. *Enzyme Linked Immunosorbent Assay*) jest powszechnie używanym testem laboratoryjnym wykorzystującym mechanizm oddziaływania przeciwciała z antygenem. Używany jest on do oznaczenia jakościowego i ilościowego białek w próbce. Skoniugowanie przeciwciał z enzymami katalizującymi reakcję barwną jak na przykład enzym HRP (ang. *horseradish peroxidase*) katalizujący utlenianie TMB (3,3',5,5'-Tetrametylobenzynidyny), umożliwia szybką analizę jakościową reakcji „gołym okiem”.

Praktycznym wykorzystaniem testu ELISA jest diagnostyka białka *TNF α* (ang. *tumor necrosis factor alpha*). Różnice w stężeniu różnych cytokin w płynach ustrojowych umożliwia diagnostykę wielu różnych chorób, w tym nowotworowych. *TNF α* to cytokina wydzielana między innymi przez komórki limfoidalne, pełniąc niezwykle ważną rolę w odpowiedzi immunologicznej organizmu człowieka. Kontroluje inicjację takich procesów jak gorączka, stan zapalny, apoptyczna śmierć komórki i kacheksja. Komórki nowotworowe charakteryzują stały stan zapalny i podwyższona temperatura, także obecność podwyższonych poziomów *TNF α* może służyć jako pomocniczy wskaźnik zmian nowotworowych w organizmie.

Pomimo wszechobecności *TNF α* w ciele człowieka, jego stężenie jest stosunkowo niskie, rzędu pikogramów na mililitr i narzędzia diagnostyczne takie jak ELISA nie mają wystarczającej czułości by wykryć subtelne zmiany wskazujące na stany zapalne związane z nowotworami we wczesnych stadiach rozwoju. Jednym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie nanocząstek metalicznych charakteryzujących się zlokalizowanym rezonansem plazmonów powierzchniowych (ang. *Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR). Wykorzystanie tego efektu w pELISA (ang. *plasmonic Enzyme Linked Immunosorbent Assay*) pozwala na obniżenie limitu detekcji, przez obserwację obok katalitycznej reakcji barwnej, położenia pasma plazmonowego, bezpośrednio powiązanego z charakterystyką (w tym kształtem) nanocząstek.

W swoim projekcie wykorzystuję anizotropowe, chiralne nanocząstki złota w plazmonowym teście ELISA w celu powiązania ich zmiany pasma plazmonowego, wynikającego z wytrawiania (utleniania) atomów złota z powierzchni cząstki z zawartością białka *TNF α* w próbce.

Nanocząstki złota scharakteryzowałam za pomocą technik mikroskopii elektronowej transmisyjnej i skaningowej, a także spektroskopii UV-VIS i CD (ang. *circular dichroism*). Wytrawianie nanocząstek w teście ELISA obserwowałam poprzez pomiary spektroskopowe CD.



Rys. 1. Zdjęcia różnych morfologii nanoprętów złota wykonane na skaningowym mikroskopie elektronowym SEM (ang. *scanning electron microscope*)



Połączenie paracetamolu bądź naproksenu z doksylaminą jako podstawa do opracowania nowych produktów leczniczych skutecznych w leczeniu bólu i choroby przeziębieniowej

Katarzyna Kasperowicz-Frankowska; Alicja Sieroszevska; Sylwia Łazarek

Wörwag Pharma Operations, gen. Mariana Langiewicza 58, 95-050 Konstancin Łódzki.

W obecnych czasach problemy związane z odczuwaniem bólu dotyczą praktycznie każdego członka społeczeństwa, a jego kompleksowe i odpowiedzialne leczenie staje się wyzwaniem cywilizacyjnym. Wielu pacjentów podejmuje próby samodzielnego leczenia bólu (również chronicznego). Sytuacją korzystną byłoby, gdyby na rynku farmaceutyków dostępny był lek zawierający kilka, dobrze dobranych, działających kompleksowo substancji czynnych (monoterapia). Korzystnie oddziałujących ze sobą na zasadzie synergii: wzmacniając wzajemnie działanie na organizm ludzki i przedłużając działanie leku. Ułatwiłoby to farmakoterapię oraz ograniczyło częstotliwość zażywania leku, a co za tym idzie ryzyko przedawkowania danej substancji czynnej. Osobnym zagadnieniem są migrenowe bóle głowy, czyli napadowe bóle głowy, trwające od kilku godzin do kilku dni i nie związane z innymi jednostkami chorobowymi. Obecnie szacuje się, że migrenowe bóle głowy dotyczą ok 12% społeczeństwa. Co istotne, bólom migrenowym towarzyszą inne dolegliwości neurologiczne: nudności, adwwrażliwość na światło i hałas. Wśród leków stosowanych do doraźnego leczenia bólów migrenowych (przerwanie ataku migrenowego) należą głównie substancje przeciwbólowe, takie jak: kwas acetylosalicylowy, ASA, diklofenak, ibuprofen, naproksen, kwas tolfenamowy, paracetamol oraz metamizol sodowy [1].

Przedmiotem badań było opracowanie bezpiecznego, szybko działającego i skutecznego połączenia dobrze poznanych już substancji czynnych, które pozwoli na wprowadzenie nowego i innowacyjnego produktu leczniczego dostępnego bez recepty (OTC). Do badań zostały wytypowane dwie dobrze znane i stosowane od dawna substancje przeciwbólowe i przeciwgorączkowe: naproksen (niesteroidowy lek przeciwzapalny o działaniu przeciwbólowym i przeciwgorączkowym) i paracetamol (w połączeniu z kofeiną wzmacniającą jego działanie) oraz doksylaminą będącą lekiem antyhistaminowym pierwszej generacji, wykazującym działanie nasenne oraz uspakajającym, jak również przeciwdziałającym nudnościom i wymiotom. Takie innowacyjne połączenie pozwoli na przerwanie/złagodzenie ataku migreny oraz ułatwi pacjentowi odpoczynek i regenerację. Nowoopracowany lek może być też pomocny w leczeniu choroby przeziębieniowej: ogranicza ból, zbija gorączkę, przeciwdziała stanom zapalnym.

Pierwszym krokiem do osiągnięcia celu, stało się dobranie odpowiedniej formułacji, zapewniającej prawidłowy przebieg procesu produkcji (próby laboratoryjne oraz próby półtechniczne), przy jednoczesnym zachowaniu formy atrakcyjnej dla pacjenta (powlekanie filmowe tabletek ma na celu zamaskowanie nieprzyjemnego, gorzkiego smaku lub/i ułatwienie połykania, jednocześnie uatrakcyjnić wizualnie tabletkę). Następnym krokiem powinno być przeniesienie produktu w obszar produkcyjny (próby wykonalności, scale up). A następnie proces walidacji – wytworzenie trzech serii produktu w pełnej skali, mające na celu potwierdzenie powtarzalności procesu. Wyniki przedstawione w przedstawionym opracowaniu, dotyczyć będą prób laboratoryjnych oraz prób w skali półtechnicznej.

Podziękowanie: Przedstawione wyniki badań są rezultatem projektu pt.: „Opracowanie w drodze prac B+R innowacyjnych produktów leczniczych stosowanych w leczeniu bólu w oparciu o połączenie znanych substancji czynnych” (o numerze: POIR.01.01.01-00-0769/18/00, który był realizowany w ramach z Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 oraz został współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

1. I. Domitrz, W. Kozubski . PPN 2019; supp.B;15: 1-20



Fluorowane sulfonamidowe bakteriochloryny jako fotosensybilizatory do terapii fotodynamicznej w połączeniu z immunoterapią

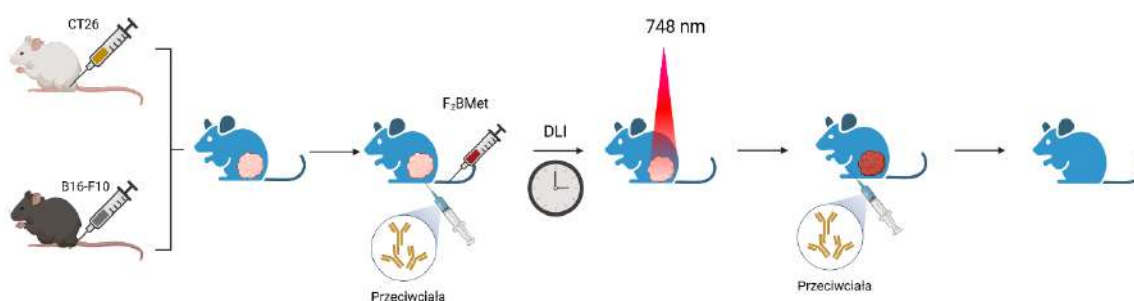
Marta Warszyńska^{1,2}, Paweł Repetowski^{1,2}, Barbara Pucelik³, Janusz M. Dąbrowski¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, Kraków, 30-387

² Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych,

³ Małopolskie Centrum Biotechnologii, Gronostajowa 7a, Kraków, 30-387

Terapia fotodynamiczna (PDT) jest minimalnie inwazyjną techniką, która wymaga interakcji trzech niezależnie nietoksycznych składników: fotosensybilizatora (PS), światła z zakresu widzialnego lub bliskiej podczerwieni (NIR) oraz tlenu molekularnego. Ta interakcja generuje reaktywne formy tlenu (ROS), które niszczą guz pierwotny i aktywują układ odpornościowy, zapewniając długotrwałą ochronę przed odległymi przerzutami. W związku z tym, PDT można uznać za formę immunoterapii. Wykazano, że PDT może indukować immunogenną śmierć komórek, prowadząc do powstania długoterminowej pamięci immunologicznej przeciwko nowotworom.



Rys. 1. Połączenie redaporfin-PDT z immunoterapią opartą na przeciwciałach w leczeniu nowotworu jelita grubego i czerniaka.

Skuteczność PDT można zwiększyć poprzez modyfikację odpowiedzi immunologicznej, zmieniając strukturę PS, odpowiednią formulację lub optymalne odstępy między podaniem leku a naświetlaniem. Dodatkowo, odpowiedź immunologiczną można jeszcze bardziej stymulować poprzez połączenie PDT z immunoterapią, na przykład stosując przeciwciała skierowane przeciwko białkom punktów kontrolnych układu odpornościowego, takim jak białko programowanej śmierci (PD-1) i jego ligand PD-L1.

Podziękowanie: Badania zostały wykonane w ramach projektu 2020/37/B/NZ7/04157 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

1. Warszyńska M, Repetowski P, Dąbrowski J.M, Coordination Chemistry Reviews. 2023 Nov 15;495:215350.
2. Gomes-da-Silva LC, Zhao L, Arnaut LG, Kroemer G, Kepp O. Oncotarget. 2018 Jul 27;9(58):31169



Badanie angiogenezy i procesu nowotworowego w trójwymiarowym modelu nowotworu jajnika opracowanym z wykorzystaniem technologii *Organ-on-a-chip*

Oliwia Tadko^a, Joanna Konopka^a, Magdalena Flont^b, Agnieszka Gnyszka^a,
Agnieszka Żuchowska^a, Elżbieta Jastrzębska^{a,b}

^a*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, e-mail: oliwia.tadko.dokt@pw.edu.pl*

^b*Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii, CEZAMAT, Politechnika Warszawska,
ul. Poleczki 19, 02-822 Warszawa*

Nowotwory ginekologiczne są istotną przyczyną zgonów wśród kobiet, co stanowi ogromne wyzwanie dla społeczeństwa. Nowotwór jajnika jest czwartym najczęściej występującym nowotworem ginekologicznym oraz najbardziej śmiertelnym.[1] Znaczna część obecnych badań nad nowotworem jajnika polega na przeprowadzaniu eksperymentów na dwuwymiarowych hodowlach *in vitro*, co w niewielkim stopniu odwzorowuje warunki *in vivo*. [2] Zastosowanie mikrosystemów *Organ-on-a-chip* w tego typu badaniach może prowadzić do uzyskania wyników bardziej wiarygodnych niż wyniki z hodowli dwuwymiarowych. Mimo ogromnego potencjału mikrosystemów w badaniach nad nowotworem jajnika, nadal brakuje badań, w których odwzorowane są kluczowe cechy *in vivo*, takie jak heterogeniczna struktura guza nowotworowego i unaczynienie. Uwzględnienie unaczynienia jest szczególnie istotne, ponieważ ściśle naśladuje mikrośrodowisko guza, przyczyniając się do wzrostu, przerzutowania oraz dostarczania składników odżywczych i tlenu.

W niniejszym badaniu opracowano mikrosystem zbudowany z dwóch warstw poli(dimetylosiloksanu) (PDMS), uzyskanych za pomocą metod odlewu oraz druku 3D. Geometria mikrosystemu obejmuje trzy mikrokanały: jeden do modelowania trójwymiarowego cylindrycznego naczynia krwionośnego i dwa mikrokanały, oddzielone cienką membraną z PDMS, służące do tworzenia heterogenicznego modelu tkanki nowotworu jajnika. Dodatkowo, między mikrokanalami zaprojektowano mikropilary, które ułatwiają zachodzenie interakcji pomiędzy komórkami tworzącymi model nowotworu i komórkami naczynia krwionośnego. Do utworzenia trójwymiarowej hodowli, zastosowano trzy linie komórkowe - A2780 (komórki nowotworowe), HOF (ludzkie fibroblasty jajnika) i HUVEC (ludzkie komórki śródbłonna żyły pępowinowej) wraz z innymi elementami mikrośrodowiska guza, takimi jak matryca kolagenowa, która odwzorowywała macierz zewnątrzkomórkową.

Przeprowadzono badania żywotności komórek z wykorzystaniem barwienia różnicowego kalceiną-AM i jodkiem propidyny. Wyniki wykazały, że wszystkie linie komórkowe zachowały około 100% żywotności. Badanie angiogenezy opierało się na obserwacji migracji komórek HUVEC w kierunku hodowli A2780 i HOF oraz zbadaniu poziomów ludzkiego czynnika wzrostu śródbłonna naczyniowego (hVEGF) za pomocą testu ELISA. Wykazano, że zachodziła migracja komórek HUVEC w kierunku komórek tworzących guz nowotworowy. Ponadto, najwyższe wydzielanie hVEGF zostało zaobserwowane w przypadku współhodowli komórek nowotworowych z komórkami prawidłowymi. Taki wynik sugeruje, że heterogeniczny charakter hodowli stymuluje wydzielanie czynnika proangiogenego, dzięki któremu zachodzi angiogeneza. Dodatkowo, w celu oceny funkcjonalności opracowanego modelu, przeprowadzono analizę zmiany ekspresji genów za pomocą metody RT-PCR. W wyniku analizy zaobserwowano zwiększoną ekspresję genów związanych z angiogenezą, stanem zapalnym oraz proliferacją i przerzutowaniem nowotworu.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (Polska) w ramach projektu **OPUS21 2021/41/B/ST4/01725**.

1. H. Sung *et al.*, *CA Cancer J Clin*, 2021, 71, 3, 209–249
2. K. Liao, *et al.*, *MedComm*. 2023, 4, 5, 1–25.



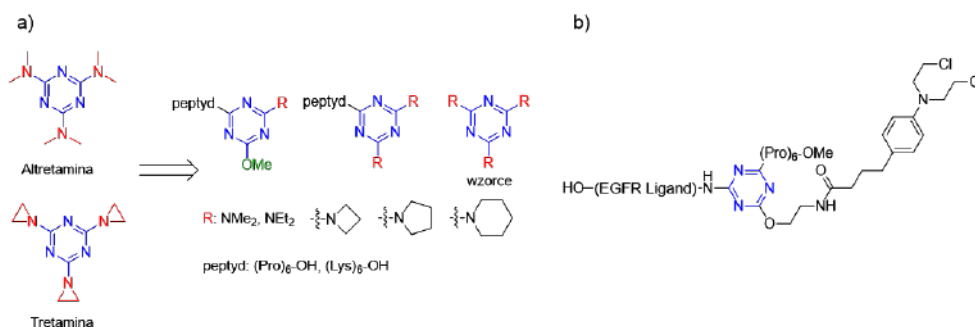
Pochodne 1,3,5-triazyny użyteczne w leczeniu raka płuc

Piotr Jędrzejczak, Justyna Frączyk, Anna Gajda, Beata Kolesińska

*Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
e-mail: beata.kolesinska@p.lodz.pl*

Rak płuc odpowiada za 23% wszystkich zgonów spowodowanych przez choroby nowotworowe [1]. Poszukiwanie nowych związków przeciwnowotworowych jest jednym z kierunków badawczych. Może to być osiągnięte poprzez poszukiwanie nowych związków lub modyfikację znanych cząsteczek. Pochodne 1,3,5-triazyny wykazują szerokie spektrum działania [2], w tym aktywność przeciwnowotworową, czego dowodem są stosowane w leczeniu Tretamina i Altretamina [2].

Celem badań jest opracowanie koniugatów s-triazyna-peptyd wykazujących zwiększone powinowactwo do komórek nowotworowych i zawierających fragment odpowiedzialny za aktywność przeciwnowotworową. Struktura s-triazyny pozwala na przyłączenie trzech różnych podstawników do pierścienia 1,3,5-triazyny. Jako podstawniki wykorzystane zostały dwa rodzaje peptydów: 1) fragmenty, które wykazują powinowactwo do komórek niedrobnokomórkowego raka płuca oraz 2) peptydy wykazujące zdolność przenikania przez błony komórkowe. Otrzymane zostały pochodne 1,3,5-triazyny z przyłączonymi do pierścienia peptydami i aminami (Rys. 1a).



Rys. 1 Zsyntezowane pochodne a) triazynowo-peptydowe, pochodne 1,3,5-triazyn o udokumentowanej aktywności przeciwnowotworowej oraz b) pochodne zawierające resztę Chlorambucylu.

Zsyntezowane związki zostały przebadane z użyciem linii komórkowej A549. Opracowana została też metoda otrzymywania pochodnych 1,3,5-triazyny zawierających resztę Chlorambucylu, cytostatyku o działaniu alkilującym (Rys. 1b).

1. Cancer Facts & Figures 2023, American Cancer Society, Atlanta, Georgia, **2023**.
2. A. Sharma, R. Sheyi, B. G. de la Torre, A. El-Faham, F. Albericio. *Molecules*, **2021**, 26, 864.



Modyfikowane materiały ferromagnetyczne o potencjalnej użyteczności w leczeniu nowotworów

Justyna Fraczyk^a, Beata Kolesińska^a, Sima Alvani Alamdari^a

^aInstytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
e-mail: justyna.fraczyk@p.lodz.pl

Magnetyczne nanocząsteczki (*magnetic nanoparticles*, MNP) o rozmiarze od 1 do 100 nanometrów posiadają unikalne właściwości [1] (wysoki współczynnik powierzchni do objętości, znaczna reaktywność, unikalny mechanizm magnetyzacji) co powoduje, iż stanowią interesującą grupę nanomateriałów. Ponadto cechują się właściwościami, które pozwalają na ich zastosowanie w aplikacjach biomedycznych, tj.: obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (*magnetic resonance imaging*, MRI), wykorzystanie MNP w systemach dostarczania leków czy też zastosowanie ich celem uzyskania hipertermii [2]. Ta ostatnia możliwość może być wykorzystana jako narzędzie zwalczaniu nowotworów. Nanocząstki żelaza oraz związków żelaza stanowią grupę szeroko badaną i wykorzystywaną. Jednak z uwagi na ich wysoką reaktywność w połączeniu z różnymi czynnikami fizycznymi i chemicznymi powoduje, że ulegają one niekorzystnym przemianom [3] i konieczna jest ich stabilizacja w wyniku procesu opłaszczania (pokrywanie powierzchni MNP) [4] przy użyciu związków organicznych (polimery lub surfaktanty) lub nieorganicznych. W wyniku opłaszczania ferromagnetyków możliwe jest modulowanie ich właściwości biologicznych.

W Instytucie Chemii Organicznej PŁ prowadzone są badania nad otrzymaniem hybrydowych materiałów zawierających rdzeń ferromagnetyczny opłaszczony pochodnymi zwiększającymi selektywność oddziaływania z komórkami nowotworowymi poprzez zastosowanie peptydów (*homing/targeting peptide*) będących ligandami białek występujących na powierzchni komórek nowotworowych. Wyselekcjonowane zostały fragmenty peptydowe będące ligandami dla receptora nabłonkowego czynnika wzrostu (EGFR). Przeprowadzono selekcję związków opłaszczających i otrzymano koniugaty peptyd - biopolimer opłaszczający - rdzeń ferromagnetyczny. Przeprowadzono badania nad dobozem substancji sieciujących tak aby uzyskać materiały o oczekiwanych właściwościach fizyko-chemicznych.

Badania finansowane “FU2N - Fund for Improving the Skills of Young Scientists” 503-3-32-4-1 Politechnika Łódzka.

1. L. Hajba, A. Guttman. *Biotechnol. Adv.* **2016**, 34, 354–361.
2. A.J. Cole, V.C. Yang, A.E. David *Trends in biotechnology*, **2011**, 29.7, 323-332
3. Y. Sun, P.Gao, Y. Han, D. Ren, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 6, 2323–2329
4. F. Ahmadpoor, A. Masood, N. Feliu, W.J. Parak, S.A. Shojaosadati, *Front. Nanotechnol* **2021**, 3

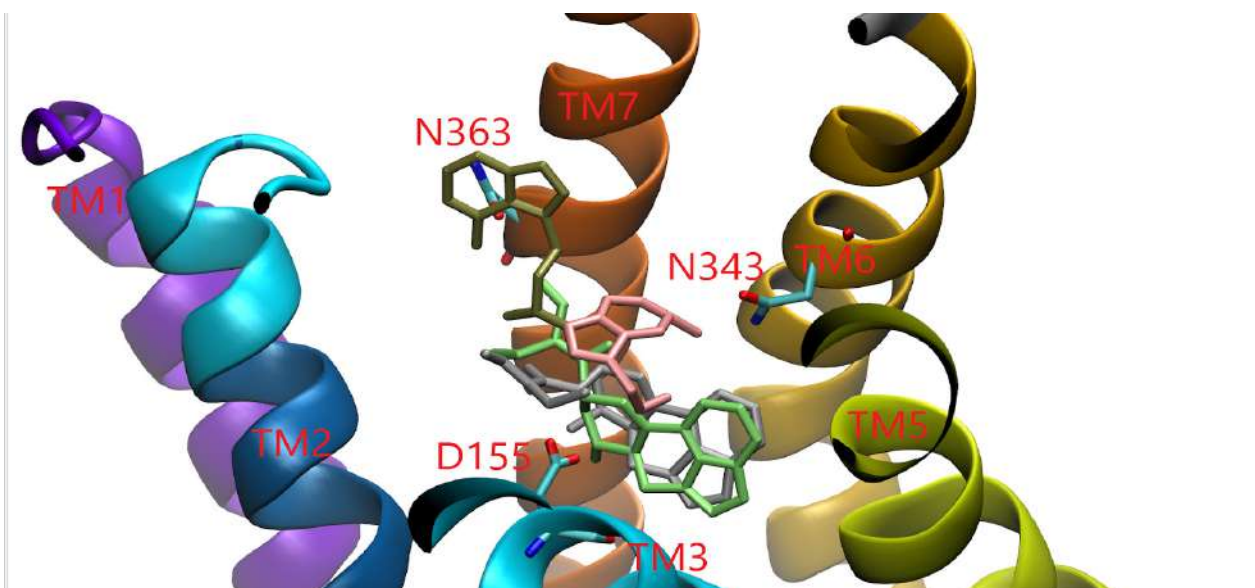


Badanie porównawcze wpływu psychoaktywnych ligandów na receptor serotoninowy 5-HT_{2A}

A. Margas¹, S. Filipek¹

1) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: a.margas@student.uw.edu.pl

Prezentacja plakatowa przedstawi wyniki pracy inżynierskiej oraz wstępnych wyników prac toczących się w ramach pracy magisterskiej. Praca polegała na przeprowadzeniu symulacji LiGaMD (Ligand Gaussian accelerated molecular dynamics) w celu zbadania struktur receptora 5-HT_{2A} związanych z czterema ligandami: serotoniną, psylocyną, dietyloamidem kwasu lizergowego (LSD) i lizurydem (Rys. 1). Kombinacja analiz interakcji reszta-reszta oraz ligand-białko została wykorzystana do określenia, w jaki sposób te ligandy oddziałują z kieszenią wiążącą receptora. Symulacje ujawniły dwa obszary wiązania serotoniny wewnątrz kieszeni wiążącej receptora. Z kolei psylocyna była związana wyłącznie w drugim obszarze, niedostępnym dla większych ligandów, takich jak lizergamidy. Pozycja wiązania LSD była stabilna przez całą symulację. Psychedeliczne ligandy, psylocyna i LSD, wiązały się w nieco innych miejscach w receptorze, tym niemniej oba wykazywały większe powinowactwo do helisy siódmej, która jest znana z uczestniczenia w szlaku sygnalizacyjnym β -arestyn. Jest to zgodne z hipotezą, że efekty halucynogenne mogą być związane z agonistami o stronnicyjnej aktywności w kierunku β -arestyn. W pracy przedstawiono propozycje dalszych badań, które mogłyby przyczynić się do lepszego zrozumienia molekularnych mechanizmów leżących u podstaw działania substancji psychoaktywnych.



Rysunek 1. Reprezentacja badanych ligandów w strukturze receptora (serotonina - różowa, psilocyna - oliwkowa, LSD - limonkowy, lizuryd - srebrny, TM1 - fioletowa, TM2 - niebieska, TM3 - cyjan, TM5 - żółta, TM6 - złota, TM7 - pomarańczowa).



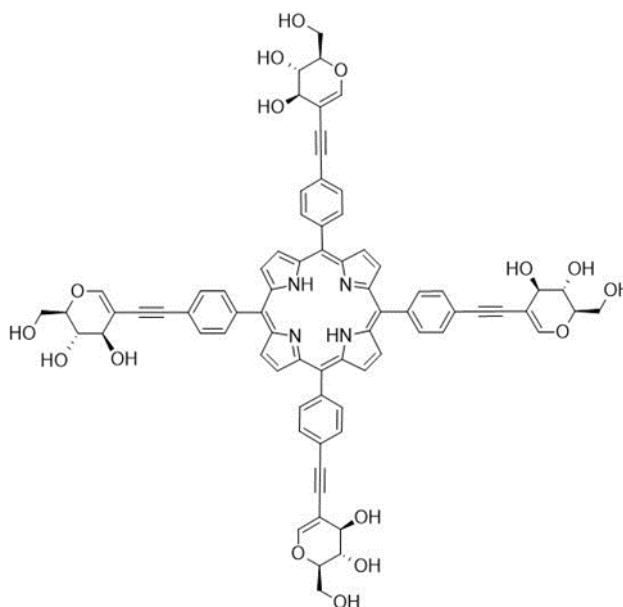
Ocena potencjału terapeutycznego glikozyłowanej porfiryny

Ilona Grabowska-Jadach, Hanna Chmielewska, Maciej Malinowski

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny,
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania otrzymanej glikozyłowanej porfiryny (5,10,15,20-tetrakis(4-(2-(D-glukal-2-ylo)etynylo)fenylo)porfiryny) jako fotouczulacza w terapii fotodynamicznej (ang. *photodynamic therapy*, PDT [1]). Terapia ta jest metodą leczenia nowotworów i polega na wykorzystaniu związków fotoczułych tzw. fotouczulaczy (ang. *photosensitizers*, PS), które w efekcie naświetlania promieniowaniem o odpowiedniej długości fali ulegają wzbudzeniu. Prowadzi to do wytworzenia reaktywnych form tlenu i na skutek ich obecności następuje śmierć komórek.

W ramach badań oceniono cytotoksyczność oraz fotocytotoksyczność glikozyłowanej porfiryny (z resztą D-glukalową) (Rysunek 1) wykorzystując w tym celu test AlamarBlue. Badania przeprowadzono na 4 wybranych liniach komórkowych pochodzących z płuc (MRC-5 i A549) oraz skóry (HaCaT i A375).



Rys. 1 Struktura 5,10,15,20-tetrakis(4-(2-(D-glukal-2-ylo)etynylo)fenylo)porfiryny

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, wyższe zmiany metabolizmu komórkowego po podaniu porfiryny i jej fotoaktywacji, niż gdy prowadzona jest jedynie inkubacja hodowli komórkowej z porfiryką. Ponadto, przy wykorzystaniu techniki cytometrii przepływowej oceniono stopień wnikania porfiryny do komórek. Stwierdzono, że otrzymana glikozyłowana porfiryka w większym stopniu wnika do komórek nowotworowych (A549 i A375) niż do prawidłowych. Aby ocenić zmiany morfologii komórek po inkubacji hodowli z badaną porfiryką, komórki utrwalono i wybarwiono fluorescencyjnie (jądro komórkowe oraz filamenty aktyny), a następnie przeprowadzono obrazowanie mikroskopowe.

W oparciu o przeprowadzone badania można wnioskować, że glikozyłowana porfiryka (5,10,15,20-tetrakis(4-(2-(D-glukal-2-ylo)etynylo)fenylo)porfiryka) posiada właściwości, dzięki którym może być wykorzystywana jako fotouczulacz w terapii fotodynamicznej.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (2023/51/D/ST5/00384).



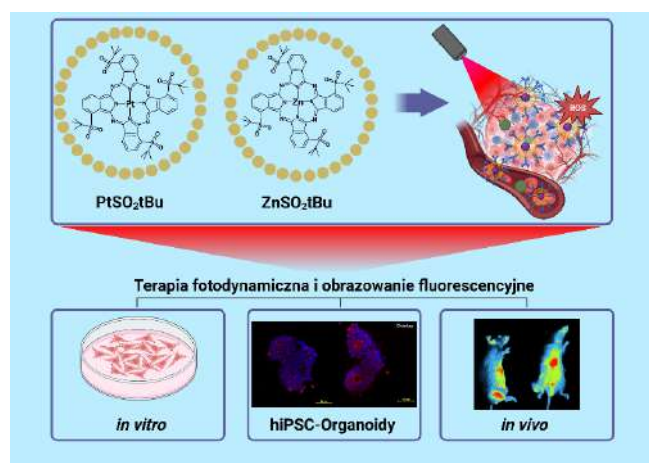
Ftalocyjaniny Zn(II) i Pt(II) z podstawnikami sulfonylowymi do PDT ukierunkowanej na naczynia krwionośne: charakterystyka fotochemiczna i biologiczna w zaawansowanych modelach komórkowych i zwierzęcych.

Paweł Repetowski, Marta Warszńska, Janusz M. Dąbrowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, 30-387 Kraków, Polska.

e-mail: pawel.repetowski@doctoral.uj.edu.pl

Terapia fotodynamiczna (PDT) to mało inwazyjna metoda leczenia nowotworów i innych chorób. Polega ona na połączeniu O_2 , światła i fotosensybilizatora (PS) w celu produkcji reaktywnych form tlenu (ROS).¹ PDT działa na różne sposoby: uszkadza naczynia krwionośne guza, niszczy komórki nowotworowe oraz wywołuje stan zapalny. Generowanie ROS może zachodzić poprzez mechanizm typu I lub typu II. Idealny fotosensybilizator powinien mieć zdolność do absorpcji światła w zakresie 630-850 nm, długi czas życia trypletowego oraz wysoką wydajność kwantową w generowaniu ROS.



Rys. 1. Zamknięte w micelach $PtSO_2tBu$ i $ZnSO_2tBu$ po wzbudzeniu laserem generują ROS i powodują śmierć komórek nowotworowych, co zostało zbadane na modelu *in vitro*, organoidach oraz *in vivo*.

Ftalocyjaniny, będące obiecującą grupą drugiej generacji fotosensybilizatorów, absorbują światło w czerwonym zakresie, co umożliwia lepszą penetrację tkanek.² Wyzwanie stanowi ich agregacja i rozpuszczalność w roztworach wodnych, ale problem ten został rozwiązany poprzez syntezę ftalocyjanin z podstawnikami sulfonowymi i diamagnetycznymi jonami metali (Zn^{2+} , Pt^{2+}). Dodatkowo, aby zwiększyć biodostępność badanych związków, zamknięto je w micelach polimerowych, co zmniejszyło cytotoksyczność w ciemności i poprawiło efekt fotodynamiczny. Nasze odkrycia wskazują na skuteczność badanych związków w generowaniu ROS. Co więcej, $ZnSO_2tBu$ wykazuje znaczną fluorescencję, niezbędną do jego zastosowania jako środka kontrastowego w obrazowaniu fluorescencyjnym ($ZnSO_2tBu$: $\Phi_F=0,17$). Skuteczność ftalocyjanin jako potencjalnych PS została potwierdzona przez eksperymenty *in vitro*, na organoidach okrężnicy pochodzących z hiPSC i myszach BALB/c z guzami CT26. Po wstrzyknięciu dożylnym $ZnSO_2tBu$ był widoczny w obszarze guza już po 3 godzinach i był nadal wykrywalny nawet po 72 godzinach. PDT ukierunkowana na naczynia krwionośne (V-PDT, DLI=15 min.) z dawką światła $90 J/cm^2$ doprowadziła do całkowitej eradykacji guzów u 84% myszy traktowanych $ZnSO_2tBu$ i 100% myszy, którym podano $PtSO_2tBu$.

Podziękowanie: Praca powstała w ramach grantu NCN nr 2020/37/B/NZ7/04157.

1. M. Warszńska, P. Repetowski, J. M. Dąbrowski, *Coord. Chem. Rev.* 2023, 495, 215350.

2. B. Pucelik, I. Gürol, F. Dumoulin, J. M. Dąbrowski, *Eur. J. Med. Chem.* 2016, 124, 284-298.



Opracowanie i zastosowanie membran polimerowych z nanocząstkami magnetycznymi w mechanicznej stymulacji komórek mięśnia sercowego

Dominik Kołodziejek¹, Julia Białota¹, Aleksandra Dąbała¹, Zuzanna Żółtowska¹, Natalia Wasiak¹,
Marcin Drozd², Elżbieta Jastrzębska^{1,2}

^{a)}Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, e-mail: dominik.kolodziejek.dokt@pw.edu.pl

^{b)}Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii, CEZAMAT, Politechnika Warszawska,
ul. Poleczki 19, 02-822 Warszawa

Badania nad mechaniczną stymulacją tkanek są kluczowe dla zrozumienia ich reakcji na fizyczne bodźce, szczególnie w kontekście chorób układu krążenia. Obecnie stosowane metody często nie odzwierciedlają dokładnie naturalnych warunków panujących w tkankach serca, co stanowi istotne ograniczenie [1]. Tradycyjne modele zazwyczaj wykorzystują podłoża, które nie oferują precyzyjnej kontroli nad stymulacją mechaniczną, co jest niezbędne dla dokładnego odwzorowania warunków *in vivo* [2]. Niniejsze badanie wprowadza innowacyjne podłoża hodowlane, które wykorzystują membrany polimerowe z nanocząstkami magnetycznymi (MNP) do precyzyjnej mechanicznej stymulacji komórek serca. W badaniach zastosowano membrany z poliwęglanu (PC), nylonu (PA), polieterosulfon (PES) i polidimetylosiloksanu (PDMS) z nanocząstkami magnetycznymi. W przypadku membran PDMS, nanocząstki MNP są mieszane z prepolimerem, po czym dodawany jest środek sieciujący, a całość jest utwardzana w specjalnie zaprojektowanej formie. Dla membran PC, PES i PA nanocząstki są osadzane na powierzchni polimeru, a następnie termicznie zgrzewane z specjalnie zaprojektowaną pieczęcią aluminiową, co tworzy strukturę z równoległymi wgłębieniami o głębokości 25 μm i szerokości 75 μm . Te struktury stymulują komórki do wzrostu w równoległym ułożeniu, co jest istotne dla modelowania komórek mięśnia sercowego. Dodatkowo, zastosowanie specjalnego holderu na membrany umożliwia hodowlę komórek po obu stronach membrany, co pozwala na naprzemienne odkształcanie membrany poprzez wzajemną stymulację. Badania przeprowadzono na hodowlach kardiomiocytów otrzymywanych z indukowanych pluripotencjalnych komórek macierzystych (iPSC-CMs), które były codziennie stymulowane przez godzinę przez pięć dni w określonych warunkach (0,5 Hz, 1 T). Żywotność i morfologię komórek oceniano za pomocą testu MTT oraz barwienia Kalceiną-AM i PI. Wyniki badań sugerują, że nowe podłoża hodowlane umożliwiają długotrwałą hodowlę komórek iPSC-CM. Struktury na powierzchni membran stymulują komórki do wzrostu w równoległym ułożeniu, co jest kluczowe dla ich prawidłowego funkcjonowania. Co więcej, komórki hodowane na nowych materiałach wykazywały zmniejszoną wrażliwość na leki werapamil i doksorubicynę po stymulacji, co może wskazywać na zmiany w ich funkcjonowaniu.

Podsumowując, opracowane w badaniu podłoża hodowlane wykazują duży potencjał w mechanicznej stymulacji komórek serca. Zaawansowana kontrola nad stymulacją może pozwolić na dokładniejsze odwzorowanie warunków *in vivo*, co może przyczynić się do rozwoju przyszłych terapii i leków. Dzięki innowacyjnym rozwiązaniom, takim jak strukturalne wgłębienia i możliwość naprzemiennej stymulacji, nowe podłoża hodowlane mogą znacząco przyczynić się do postępów w inżynierii tkankowej i medycynie regeneracyjnej.

Badania finansowane przez program Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w ramach projektu **Young PW 504/04496/1020/45.010026**

1. C. Zuppinger, “3D Cardiac Cell Culture: A Critical Review of Current Technologies and Applications,” *Front. Cardiovasc. Med.*, vol. 6, no. June, pp.
2. M. Carlos-Oliveira, F. Lozano-Juan, P. Occhetta, R. Visone, and M. Rasponi, “Current strategies of mechanical stimulation for maturation of cardiac microtissues,” *Biophys. Rev.*, vol. 13, no. 5, pp.



Zastosowanie celulozy bakteryjnej w medycynie i farmacji

Konopacki Maciej¹, Anna Nowak², Paula Ossowicz-Rupniewska¹, Paulina Bednarczyk¹,
Marian Kordas¹, Rafał Rakoczy¹

¹Wydział Technologii i inżynierii chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
al. Piastów 17, 70-310 Szczecin. e-mail: mkonopacki@zut.edu.pl

²Wydział Nauk o Zdrowiu, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, ul. Żołnierska 48, 71-210 Szczecin

Celuloza bakteryjna (BC) to biopolimer produkowany przez niektóre bakterie, szczególnie z rodzaju *Gluconacetobacter*. Posiada ona wyjątkowe właściwości, takie jak wysoka czystość, doskonała biokompatybilność, duża zdolność do absorpcji wody i mechaniczna wytrzymałość, które sprawiają, że znajduje szerokie zastosowanie w medycynie i farmacji. W medycynie BC znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu opatrunków jako materiał, który utrzymuje wilgotne środowisko, wspomaga proces gojenia ran, a także chroni przed infekcjami (np. w leczeniu oparzeń i ran przewlekłych, takich jak owrzodzenia cukrzycowe). BC może być stosowana jako powłoka dla różnych implantów, aby zwiększyć ich biokompatybilność i zredukować ryzyko odrzutu przez organizm. Ze względu na swoją biokompatybilność i strukturę porowatą, BC jest używana także jako rusztowanie do hodowli komórek i regeneracji tkanek. Może wspomagać odbudowę tkanek skórnych, chrzęstnych i kostnych. BC może być używana również do produkcji bioresorbowalnych stentów i innych urządzeń medycznych, które ulegają biodegradacji po spełnieniu swojej funkcji.

W farmacji BC jest używana w produktach kosmetycznych i medycznych, takich jak maski na twarz i plastry regeneracyjne, które poprawiają kondycję skóry i wspomagają jej regenerację. BC może być stosowana także jako składnik tabletek i kapsułek, który wpływa na właściwości mechaniczne i biofarmaceutyczne formułacji, takie jak wytrzymałość, rozpuszczalność i biodostępność. Ciekawym zastosowaniem BC są systemy dostarczania i nośniki leków. BC może być używana do produkcji matryc i systemów, które kontrolują stopniowe uwalnianie leków. Dzięki temu leki mogą być dostarczane w sposób ciągły i kontrolowany, co zwiększa skuteczność terapii i redukuje skutki uboczne. BC może być także modyfikowana chemicznie i używana jako nośnik mikro- i nanocząsteczek leków, co umożliwi precyzyjne dostarczanie substancji aktywnych do konkretnych miejsc w organizmie.

Celem niniejszej pracy jest analiza właściwości BC do systemów dostarczania leków wspomaganych polem elektromagnetycznym. Analizowane są właściwości BC pod wpływem pola, szybkość uwalniania leków z opatrunków wykonanych z BC oraz przepuszczalność membran, a także kinetyka przenikania substancji aktywnych przez model skóry w obecności pola elektromagnetycznego.



Nanocząsteczkowe systemy dostarczania leków przeciwnowotworowych działających jako inhibitory receptorowych kinaz tyrozynowych: synteza, analiza fizykochemiczna i badania biologiczne

Paulina Radzka, Marta Wójcik

e-mail: p.radzka@student.uw.edu.pl

Nanocząstki złota są obecnie coraz częściej wykorzystywane w różnych aplikacjach biomedycznych. Nieskomplikowana synteza oraz łatwość funkcjonalizacji tych struktur, umożliwiają ich wykorzystanie między innymi w obrazowaniu oraz terapiach celowanych. Rozwój terapii celowanych jest wyjątkowo istotny w przypadku chorób nowotworowych. Leki stosowane w chemioterapii wykazują niestety niski poziom specyficzności wobec chorych tkanek, przez co działają toksycznie na cały organizm pacjenta. Rozwiązaniem tego problemu może być wykorzystanie bazujących na nanocząstkach systemów kontrolowanego dostarczania substancji terapeutycznych. Dzięki takim układom lek jest transportowany do miejsca działania, co minimalizuje jego szkodliwy wpływ na zdrowe tkanki. Ponadto nanocząsteczkowe nośniki zapewniają zwiększoną akumulację chemioterapeutyków w docelowym miejscu działania, co pozwala na obniżenie wymaganych dawek leków^{[1],[2]}.

W przedstawionych badaniach skupiono się na opracowaniu nanocząsteczkowych nośników dwóch leków: Erlotynibu (inhibitora receptora naskórkowego czynnika wzrostu (EGFR)), oraz Kryzotynibu (inhibitora receptora kinazy tyrozynowej ALK). W pierwszej kolejności zsyntetyzowano sferyczne nanocząstki złota pokryte dodecyloaminą^[3]. Następnie przeprowadzono syntezę organiczną, w celu uzyskania pochodnych badanych leków, zakończonych tiolowym łącznikiem. W przypadku Erlotynibu w pierwszej kolejności wykonano reakcję dipolarną cykloaddycji, Natomiast Kryzotynib poddano reakcji amidowania. Otrzymano produkty pośrednie, zakończone atomem bromu. Związki te zostały następnie poddane reakcji tiolowania. Uzyskane produkty końcowe wprowadzono na dodecyloaminowe nanocząstki złota. Było to możliwe dzięki silnym oddziaływaniom złota z siarką, które pozwoliły na podstawienie pochodnych leków w miejscu dodecyloaminy. Na oczyszczonych układach wykonano szereg analiz z użyciem różnych metod spektroskopowych, w celu potwierdzenia obecności pożądanego ligandu na powierzchni nanocząstek. Wykorzystano następujące techniki: spektrofotometrię UV-Vis, spektroskopię FT-IR oraz dynamiczne rozpraszanie światła (DLS). Dzięki pomiarom DLS określono również zmiany średnicy nanocząstek będące efektem zastąpienia dodecyloaminy przez PEG oraz cząsteczki leku, a także potwierdzono monodispersję układów.

Wszystkie opracowane systemy dostarczania chemioterapeutyków, zostały dodatkowo poddane badaniom uwalniania substancji leczniczych pod wpływem glutationu (GSH).

Dalsze eksperymenty obejmą badania biologiczne (w tym test aktywności metabolicznej komórek – MTT) na liniach komórkowych ludzkiego kostniakomięsaka oraz raka trzustki. Pozwoli to na ocenę potencjału przeciwnowotworowego zsyntetyzowanych nośników.

1. T. Bose, D. Latawiec, P. P. Mondal and S. Mandal; Overview of nano-drugs characteristics for clinical application: the journey from the entry to the exit point; *J Nanopart Res*, 2014, 1-2
2. A. Z. Wilczewska, K. Niemirowicz, K. H. Markiewicz and H. Car; Nanoparticles as drug delivery systems; *Pharmacol. Rep.*, 2012, 1
3. Y. Chen, X. Wang; Novel phase-transfer preparation of monodisperse silver and gold nanoparticles at room temperature; *Mater. Lett.*, 2008, 2215-2218



Tabilizacja chiralnych nanocząstek złota otoczkami krzemianowymi do zastosowań w terapii fototermalnej/fotodynamicznej

Wiktorija Nowakowska, Franciszek Kapła, Filip Bandalewicz, dr Maciej Bagiński,
dr hab. Wiktor Lewandowski

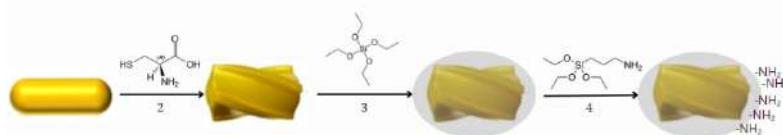
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Zakład Chemii Organicznej i Technologii Chemicznej,
ul. Pasteura 1, Warszawa 02-093;

Naukowcy badają innowacyjne metody walki z nowotworem, w tym chemioterapię i radioterapię, które są powszechnie stosowane, ale niespecyficzne w działaniu, co prowadzi do skutków ubocznych. Obiecującą alternatywą są terapie fotodynamiczna i fototermalna, celujące w komórki nowotworowe poprzez wykorzystanie fotosebzybilizatorów i światła. Ich celowana natura ogranicza skutki uboczne, koncentrując się jedynie na obszarze dotkniętym nowotworem.

Nanocząstki metaliczne charakteryzują się wysoką wydajnością absorpcji światła (dzięki zjawisku rezonansu plazmonowego LSPR) oraz rozmiarem w zakresie 1-200nm, dlatego też są jedną z najbardziej obiecujących platform we wspomnianych terapiach. Od 2018 roku rozwijana jest nowa gałąź nanocząstek złota, wykazujących właściwości chiralooptyczne. Enancjomery nanocząstek wykazują różną przenikalność do komórek, zwiększając tym samym skuteczność zwalczania komórek nowotworowych. Dodatkowo ważnym aspektem jest biokompatybilność i stabilność koloidalna wykorzystanych nanocząstek, co gwarantuje zastosowanie otoczki krzemianowej o zmodyfikowanej strukturze.

Moje badania obejmują syntezę chiralnych nanocząstek złota oraz ich pokrycie mezoporowatą otoczką krzemianową z dodatkiem grup aminowych (Rys. 1). Wykorzystałam różnorodne metody analityczne, takie jak spektroskopia UV-Vis, pomiary dichroizmu kołowego (CD) oraz mikroskopia elektronowa, aby zbadać właściwości i stabilność tych nanostruktur.

Wyniki badań stanowią bazę dla kolejnego etapu, który polega na przyłączeniu barwnika azowego do grup aminowych na powierzchni otoczki krzemianowej, służącego jako fotosensybilizator w terapiach fotodynamicznych. Ponadto we współpracy ze Szkołą Główną Gospodarstwa Wiejskiego badamy skuteczność zaproponowanego przez nas układu nanocząstek w terapii fototermalnej ukierunkowanej na zwalczanie komórek nowotworowych włóknanomięsa.



Rys. 1 Synteza totalna chiralnych nanocząstek złota stabilizowanych sfunkcjonalizowaną otoczką krzemianową.

Serdeczne podziękowania kieruję do dr hab. Wiktora Lewandowskiego, dr Macieja Bagińskiego oraz Filipa Bandalewicza za ich wiedzę, pomoc i zaangażowanie w trakcie całego projektu. Dziękuję również całej grupie NanoOrgMat za niezastąpioną pomoc i atmosferę, która znacznie ułatwiła pracę i rozwój na każdym etapie naszej współpracy.



Nanostrukturalne układy lipidowe jako nośniki wybranych związków z grupy polifenoli o potencjalnym działaniu terapeutycznym w leczeniu chorób skóry

Elwira Lason, Julia Pokigo

*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul Warszawska 24, 31-155 Kraków,
e-mail: elwira.lason@pk.edu.pl*

Celem badań było otrzymanie stabilnych układów nanonośników lipidowych (SLN, NLC, HA-NLC, liposomy) z wybranym polifenolem – kwercetyną jako substancją czynną wykazującą potencjalne działanie w leczeniu chorób skóry.

Nanosystemy na bazie lipidów otrzymano metodą ultrasonifikacji. Stabilność układów oceniono poprzez obserwacje makro- i mikroskopowe oraz pomiary lepkości. Badano właściwości fizykochemiczne nośników zarówno „pustych” jak i obciążonych kwercetyną (rozmiar, współczynnik dyspersyjności). Badania uwalniania związku aktywnego in vitro przeprowadzono w temperaturze 37°C, stosując membranę celulozową i mieszaninę PBS/etanol jako roztwór akceptorowy. Stężenie substancji czynnej w roztworze akceptorowym analizowano metodą UV-Vis.

Badanie uwalniania kwercetyny z nanonośników na bazie lipidów wykazało jej dwufazowy profil uwalniania. Na tej podstawie dopasowano również model matematyczny najlepiej opisujący kinetykę uwalniania substancji czynnej z badanych nośników.

Przeprowadzone badania dały obiecujące wyniki, które pozwalają stwierdzić, że otrzymane nanoukłady lipidowe (NLC, NLC modyfikowane kwasem hialuronowym i SLN) skutecznie uwalniały kwercetynę, co może zwiększyć jej potencjał terapeutyczny dzięki lepszej stabilności, biodostępności i kontrolowanemu uwalnianiu. Mogą służyć do zastosowań, w których konieczne jest szybkie dostarczenie substancji aktywnej, jak również do zastosowań wymagających wydłużonego uwalniania substancji czynnej w bezpośrednim zastosowaniu na skórę zmienioną chorobowo.



Synteza, struktura i właściwości antybakteryjne γ laktonów zawierających pierścień CF_3 -fenyłowy

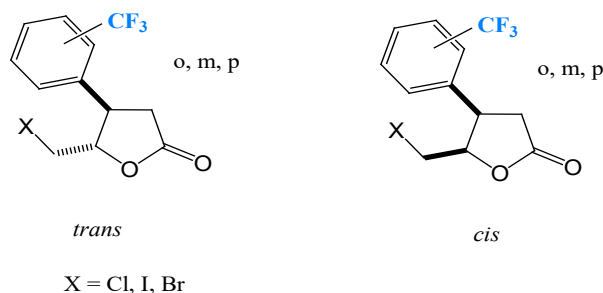
Alicja Wzorek¹, Magdalena Kwiatkowska¹, Wiktoria Moćko¹, Łukasz Lechowicz²
i Barbara Gawdzik¹

¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Instytut Chemii, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska

²Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Instytut Biologii, ul. Uniwersytecka 7,
25-406 Kielce, Polska

Laktony należą do związków, które powszechnie występują w świecie roślin i zwierząt [1]. Związki te o strukturze wewnątrzcząsteczkowych estrów często wykazują właściwości, które stanowią o ich atrakcyjności. Odpowiedzialne za zapach kwiatów, zapach i smak niektórych owoców i warzyw, mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle spożywczym jak i perfumeryjnym. Wiele z nich wykazuje aktywność biologiczną m. in. działanie antynowotworowe, antybakteryjne czy antygrzybicze. Również laktony otrzymane na drodze syntetycznej są aktywne, dzięki czemu ich synteza jest w dalszym ciągu realizowana w wielu laboratoriach w Polsce i na świecie [2].

Na posterze zostanie przedstawiona synteza i struktura pięcioczłonowych laktonów zawierających grupę CF_3 -fenyłową.



Rys. 1 Struktura γ -laktonów z podstawnikiem CF_3 -fenyłowym

Przeprowadzono badania nad aktywnością antybakteryjną otrzymanych CF_3 -laktonów w stosunku do dwóch szczepów bakterii: *Staphylococcus aureus* 2 OD600 i *Escherichia coli* 2 OD600.

Do celów porównawczych w badaniach uwzględniono halogenolaktyny nieposiadające grupy CF_3 - w pierścieniu fenyłowym. Wysoką aktywnością w stosunku do bakterii *Staphylococcus aureus* wykazał się izomer *cis* γ jodolaktonu z podstawnikiem *p*- CF_3 -fenyłowym.

1. A. Kozioł, L. Mroczo, M. Niewiadomska, S. Lochyński, *γ -lactones with potential biological activity*, Pol. J. Nat. Sci., **2017**, 32, 495-511.
2. S. K. Sartori, M. A. Nogueira Diaz, G. Diaz-Muñoz, *Lactones: Classification, synthesis, biological activities, and industrial applications*, Tetrahedron, **2021**, 84, 1-39.



Enzymatyczna desymetryzacja 2-(3-(2-hydroksy-2-fenylloetylo)-2,4-diokso-3,4,5,6,7,8-heksahydrochinazolin-1(2H)-ylo)octanu etylu

Renata Kołodziejska¹, Hanna Pawluk¹, Agnieszka Tafelska-Kaczmarek², Renata Studzińska³,
Mateusz Pawluk¹, Alina Woźniak¹

¹Katedra Biologii i Biochemii Medycznej, Wydział Lekarski, Collegium Medicum w Bydgoszcz,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; e-mail: renatak@cm.umk.pl

²Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

³Katedra Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny, Collegium Medicum w Bydgoszcz,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Od ponad wieku związki heterocykliczne stanowią jeden z największych obszarów badań chemii organicznej. Mają one zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, są substratami do produkcji agrochemikaliów, barwników i tworzyw sztucznych. Wszechstronna aktywność biologiczna związków heterocyklicznych sprawia, że są one wykorzystywane na dużą skalę w przemyśle farmaceutycznym, jako potencjalne bloki budulcowe w syntezie leków.

W przypadku chiralnych farmaceutyków, aktywność biologiczna w większości przypadków jest uwarunkowana określonym usytuowaniem w przestrzeni atomów lub grup wokół chiralnego centrum stereogenicznego, często tylko jeden z izomerów optycznych wykazuje aktywność terapeutyczną. Z tego powodu ważna jest synteza chiralnych leków w ich czystej enancjomerycznej postaci.

Jedną z metod stosowanych w asymetrycznej syntezie związków chiralnych o zdefiniowanej konfiguracji jest biokataliza. Biokataliza jest ekologiczną alternatywą dla chiralnych syntez organicznych, opartą na wykorzystaniu potencjału katalitycznego białek enzymatycznych. Biokatalizatory w porównaniu do katalizatorów chemicznych są biodegradowalne, wielokrotnego użytku, wydajniejsze ze względu na wysoką selektywność, dlatego idealnie wpasowują się w ogólnoswiatowy trend „zielonej chemii”.

W niniejszej pracy przeprowadzono enancjoselektywną reakcję desymetryzacji prochiralnego heterocyklicznego związku karbonylowego 2-(3-(2-hydroksy-2-fenylloetylo)-2,4-diokso-3,4,5,6,7,8-heksahydrochinazolin-1(2H)-ylo)octanu etylu z udziałem preparatów biologicznych, to jest mikroorganizmów grzybowych jak również wyizolowanych enzymów z klasy oksydoreduktaz. Celem podjętych badań było uzyskanie czystego enancjomerycznie chiralnego związku heterocyklicznego z dobrym stopniem konwersji. W pracy zbadano wpływ różnych parametrów na wydajność i stereospecyficzność procesu biotransformacji taki jak stężenie substratu, pH medium reakcji, temperaturę i rodzaj użytego biokatalizatora.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że najlepszymi katalizatorami reakcji bioredukcji pirymidynowej pochodnej jest powszechnie stosowany *Saccharomyces cerevisiae* oraz preparat mikrobiologiczny Blossom Protect. Stężenie substratu oraz pH środowiska reakcji miały istotny wpływ na wydajność i selektywność procesu. W dość prostej, ekonomicznej i ekologicznej syntezie otrzymano chiralny produkt z umiarkowanym stopniem konwersji i wysoką czystością enancjomeryczną do 99% ee.



Znaczenie kwaśnego białka w udarze niedokrwiennym mózgu

Hanna Pawluk¹, Renata Kołodziejaska¹, Grzegorz Grzešek², Mariusz Kozakiewicz³, Agnieszka Kosinska⁴, Mateusz Pawluk¹, Elżbieta Grzechowiak⁵, Jakub Wojtasik⁶, Grzegorz Kozera⁷

¹*Katedra Biologii i Biochemii Medycznej, Collegium Medicum w Bydgoszczy,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu; e-mail: renatak@cm.umk.pl*

²*Klinika Kardiologii i Farmakologii Klinicznej, Collegium Medicum w Bydgoszczy,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*

³*Zakład Biochemii i Biogerontologii, Katedra Geriatrii, Collegium Medicum w Bydgoszczy,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*

⁴*Centrum Języków i Edukacji Międzynarodowej, University College London*

⁵*Klinika Neurologii, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu*

⁶*Centrum Analiz Statystycznych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu*

⁷*Centrum Symulacji Medycznych Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego*

Udar niedokrwienny mózgu (AIS) jest jednym z najpoważniejszych problemów klinicznych, dlatego zasadne wydaje się poszukiwanie biomarkera molekularnego, które pozwoliłyby na wczesną diagnostykę pacjentów w ostrej fazie, a także umożliwiłyby ocenę stopnia uszkodzenia układu nerwowego. Obecnie jedynymi metodami leczenia AIS są tromboliza i leczenie wewnątrznaczyniowe spowodowane niedrożnością dużych naczyń. Opracowanie obiektywnego, wymiernego biomarkera może być ważne nie tylko dla ulepszenia istniejących podejść oceny klinicznej, ale również stanowić cenne narzędzie w opracowywaniu dalszej terapii i odpowiednich strategii postępowania z pacjentem.

Glejowe kwaśne białko włókniste (GFAP) jest składnikiem cytoszkieletu odgrywającym kluczową rolę w procesie reaktywnej astroglizy ośrodkowego układu nerwowego (OUN) na niedokrwienie. Nadekspresja lub supresja tego biomarkera odzwierciedla modyfikację funkcji astrocytów i nieprawidłowości metaboliczne.

W pracy oceniono stężenia GFAP w różnych odstępach czasu i jego wpływ na nasilenie objawów neurologicznych i rokowanie czynnościowe. Na podstawie zebranych danych stwierdzono istotne statystycznie różnice pomiędzy stężeniem biomarkera u pacjentów po udarze mózgu a grupą kontrolną. Zaobserwowano umiarkowane korelacje pomiędzy GFAP po 1 tygodniu a wynikiem NIHSS przy przyjęciu i wypisie (odpowiednio 0,51, 0,36). GFAP mierzony po 24 godzinach i w 7 dniu może być obiecującym biomarkerem wyniku funkcjonalnego po roku (punkt odcięcia $\leq 0,231$ ng/ml, czułość 75,0%, swoistość 61,2%, punkt odcięcia $\leq 0,235$ ng/ml, czułość 75,0 %, swoistość odpowiednio 73,9%) i ciężkości stanu neurologicznego pacjenta. Przy stężeniach GFAP powyżej 0,25 ng/ml, mierzonych w ciągu 24 godzin, obserwowano gwałtowny wzrost śmiertelności u pacjentów po udarze.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że GFAP może być czułym i swoistym biomarkerem nie tylko pozwalającym na różnicowanie typów udaru ale także innych ostrych zaburzeń neurologicznych.



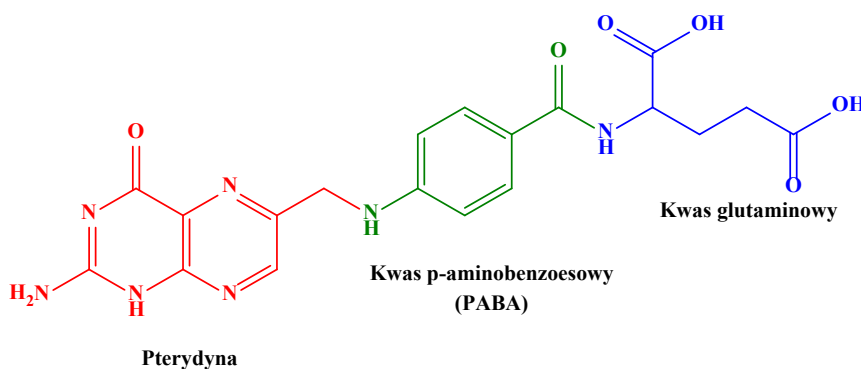
Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości kwasu foliowego w preparatach farmaceutycznych oraz suplementach diety

Ewelina Godzińska¹, Anna Przybylska², Szymon Baumgart¹, Renata Studzińska¹

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Chemii Organicznej, Jurasza 2, 85–089 Bydgoszcz, Polska

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Toksykologii i Bromatologii, Jurasza 2, 85–089 Bydgoszcz, Polska
e-mail: ewelinagodzinska@gmail.com

Kwas foliowy, zwany inaczej kwasem pteroilomonoglutaminowym czy też folacyną, jest witaminą rozpuszczalną w wodzie i należy do witamin z grupy B. Pod względem budowy chemicznej składa się z połączonych ze sobą elementów strukturalnych trzech związków: kwasu glutaminowego, kwasu p-aminobenzoesowego oraz zasady pterydynowej – 6-metylopteryny (Rys. 1). Jest on niezbędnym kofaktorem dla enzymów biorących udział w prawidłowej syntezie DNA oraz RNA. Pośredniczy w syntezie puryn, pirymidyn oraz metioniny, które są składowymi dla budowy białek.



Rys. 1. Wzór strukturalny kwasu foliowego

Ze względu na niską przyswajalność z pożywienia zalecane jest dodatkowe uzupełnianie go w diecie, szczególnie w grupach wrażliwych na jego niedobory. Do tych grup zaliczamy m.in. kobiety w wieku rozrodczym oraz w ciąży, osoby z hiperhomocysteinemią, seniorów oraz dorosłych nadużywających alkohol. Obecnie na rynku farmaceutycznym ogólnodostępne suplementy diety znacząco dominują nad lekami dostępnymi bez recepty (OTC - Over the counter). Aby zapewnić bezpieczeństwo stosowania jak i jakość produktów zawierających kwas foliowy, niezbędne jest dokładne określenie zawartości kwasu foliowego właśnie w tych preparatach.

Celem badań była analiza ilościowa kwasu foliowego w dostępnych na rynku preparatach z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS. Do analizy kwasu foliowego wybrano jeden lek dostępny bez recepty oraz dziewięć suplementów diety zarówno jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych. Oznaczenie zostało wykonane zgodnie z metodą opisaną przez Matias i wsp. [1]. Przeprowadzone badania wykazały, że w 6 preparatach zawartość kwasu foliowego była zgodna z wymaganiami określonymi w Farmakopei. W przypadku połowy próbek zawartość kwasu foliowego znajdowała się poniżej deklaracji producenta, natomiast w pozostałych 50% próbek była ona powyżej deklaracji. Zastosowana metoda okazała się nieskuteczna w oznaczaniu kwasu foliowego w preparatach wieloskładnikowych prawdopodobnie ze względu na możliwe interferencje z współistniejącymi substancjami.

1. R. Matias, P. R. S. Ribeiro, M. C. Sarraguça, J. A. Lopes, *Analytical Methods*, 2014, 6 (9), 3065–3071.



Solubilizacja polifenoli w micelach alkilopoliglukozydów

Karolina Śliwa¹, Paweł Śliwa¹, Joanna Kolniak-Ostek²

¹ Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

² Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu,
ul. Norwida 25, 50-375 Wrocław
e-mail: karolina.sliwa@pk.edu.pl

Metoda ekstrakcji wspomaganą micelarną w polu ultradźwiękowym, oparta na zasadach zielonej chemii, wydaje się interesującą alternatywą dla pozyskiwania surowców kosmetycznych, w porównaniu do klasycznej ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi [1–5].

Glukozydy alkilowe znajdują zastosowanie w kosmetykach głównie jako środki powierzchniowo czynne. Działają również jako środki kondycjonujące skórę, środki kondycjonujące włosy lub stabilizatory emulsji. Glukozydy alkilowe są z powodzeniem stosowane w produktach dla niemowląt, do pielęgnacji okolic oczu, w sprayach do włosów, ciała i rąk. Wszystkie glukozydy, z wyjątkiem glukozydu alkilowego C20-22, D-glukozydu heksadecylowego i D-glukozydu oktadecylowego, są wymienione w wykazie składników kosmetycznych Unii Europejskiej [6].

W niniejszym badaniu ekstrakty micelarne *Ocimum basilicum* L. otrzymano przy użyciu wodnych roztworów alkilopoliglukozydów (APG) o różnych długościach łańcucha węglowego, tj. glukozydu kaprylowego (CG), glukozydu laurylowego (LG) i glukozydu kokoilowego (CCG). Ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami (UA, IS-3 Intersonic 50Hz, 300W) prowadzono w temperaturze 30°C przez 30 min. Właściwości ekstraktów, takie jak aktywność przeciwutleniająca, całkowita zawartość polifenoli i flawonoidów wraz z ich profilem, oznaczono metodami spektrofotometrycznymi i chromatograficznymi.

Podziękowanie: Dziękujemy Polskiej Infrastrukturze Komputerów Dużej Mocy PLGrid (Centrum HPC: ACK Cyfronet AGH) za udostępnienie sprzętu komputerowego i wsparcie w ramach grantu obliczeniowego nr. PLG/2023/016772

1. P. Śliwa, K. Śliwa, J. Surfactants Deterg. 2023, 1–7
2. P. Śliwa, K. Śliwa, Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 11392
3. K. Śliwa, P. Śliwa, J. Funct. Biomater. 2020, 11, 57
4. P. Śliwa, K. Śliwa, E. Sikora, J. Ogonowski, J. Oszmiański, P. Nowicka, Colloids Surf. B Biointerfaces 2019, 184, 110553
5. K. Śliwa, P. Śliwa, E. Sikora, J. Ogonowski, J. Oszmiański, P. Nowicka, J. Surfactants Deterg. 2019, 22, 655-661
6. M.M. Fiume, B. Heldreth, W.F. Bergfeld, D.V. Belsito, R.A. Hill, C.D. Klaassen, D. Liebler, J.G. Marks, R.C. Shank, T.J. Slaga, P.W. Snyder, F.A. Andersen, Inter. J. Toxicol. 2013, 32, 22S-48S



Zastosowanie tiosemikarbazonów w hamowaniu aktywności New Dehli Metallo- β -laktamazy 1 (NDM-1)

M. Jewgiński^{1*}, W. Goldeman², M. Msanif¹, R. Latajka¹

¹ Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska;

² Katedra Chemii Organicznej I Medycznej Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska;

*e-mail: michal.jewginski@pwr.edu.pl

β -laktamazy (β L) to enzymy odpowiedzialne za oporność bakterii na antybiotyki β -laktamowe[1]. Oporność bakterii jest pochodną zdolności beta-laktamaz do inaktywacji antybiotyków beta-laktamowych poprzez rozerwanie wiązania węgiel-azot w pierścieniu β -laktamowym [2]. Do dziś zidentyfikowano prawie trzy tysiące β L[3]. W oparciu o sekwencję aminokwasów, mechanizm działania i najważniejsze reszty aminokwasowe, β L podzielono na cztery klasy A, B, C i D. New Dehli Metallo- β -laktamaza-1 (NDM-1) należy do klasy B beta-laktamaz. Enzymy tej podklasy posiadają substraty o szerokim spektrum działania, a ich centrum aktywne zawiera dwa jony cynku. Wysoka elastyczność pętli tworzących enzymatyczne miejsce aktywne odpowiada za jego szeroką specyficzność. W aktualnej literaturze można znaleźć wiele doniesień na temat poszukiwań skutecznego inhibitora M β LS. Niestety, pomimo wielu wysiłków, nie udało się znaleźć skutecznego inhibitora tej grupy enzymów, który byłby dopuszczony do stosowania w tym kierunku. W centrum naszych zainteresowań znajduje się zastosowanie grupy tiosemikarbazonów do hamowania aktywności β -laktamazy NDM-1. Wykorzystane zostaną także metody modelowania molekularnego, aby lepiej zrozumieć hamujące działanie badanych związków na NDM-1.

1. D. I. Andersson and D. Hughes, "Antibiotic resistance and its cost: is it possible to reverse resistance?" *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 8, no. 4, pp. 260–271, 2010
2. J. Spencer and T. R. Walsh, "A new approach to the inhibition of metallo- β -lactamases," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 7, pp. 1022–1026, 2006
3. K. Bush, "Past and present perspectives on β -lactamases," *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 62, no. 10, 2018



Modyfikacje i badania SAR pochodnych makrolidów pochodzenia naturalnego

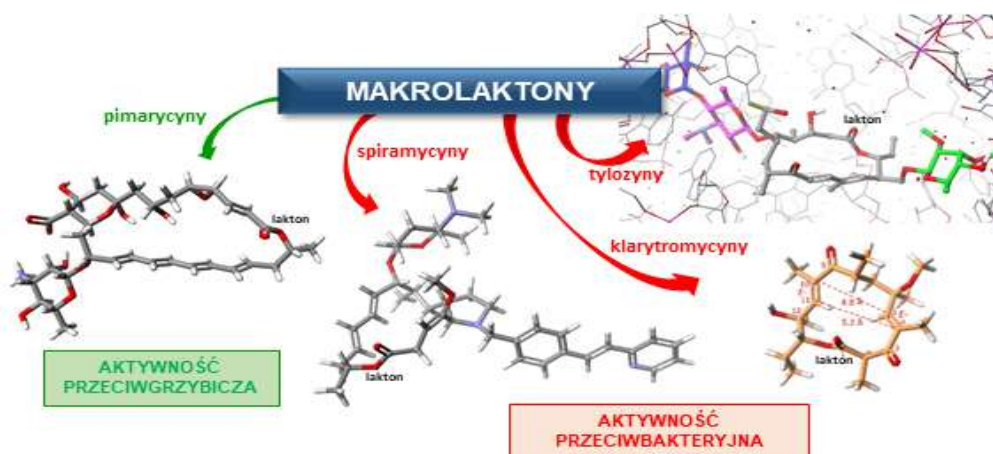
Ewelina Smolarz¹, Aleksandra Leśniewska¹, Ewelina Nowak¹, Krystian Pyta¹, Paulina Pecyna²,
Marzena Gajęcka², Piotr Ruskowski³, Maria Gdaniec¹, Wojciech Schilf⁴, Piotr Przybylski^{1*}

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-641 Poznań, Wydział Chemii

²Katedra Genetyki i Mikrobiologii Farmaceutycznej Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu,
ul. Święcickiego 4, 60-781 Poznań

³Katedra Farmakologii, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Rokietnicka 5a, 60-806 Poznań

⁴Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
e-mail: ewelina.smolarz@amu.edu.pl, piotr.przybylski@amu.edu.pl*



Rys. 1. Przedstawiciele grupy makrolaktonów- pimarycyny, spiramycyny, tylozyny i erytromycyny.

Makrolidy należą do związków chemicznych, których cechą charakterystyczną jest obecność makrocyklicznego laktonu stanowiącego aglikon z przyłączonymi jednostkami cukrowymi. Ze względu na swoje właściwości związki te znalazły zastosowanie m.in. w leczeniu chorób układu oddechowego, czy grzybiczego zakażenia skóry. Najbardziej znanymi przedstawicielami makrolaktonów są: erytromycyny, pimarycyny, spiramycyny, tylozyny oraz klarytromycyny. Antybiotyki te są naturalnie produkowane przez szczepy bakterii z rodziny *Streptomyces*.¹ Wymienione makrolidy posiadają zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i wykazują aktywność przeciwbakteryjną (spiramycyny, tylozyny oraz klarytromycyny) lub przeciwgrzybiczą (pimarycyny).based on the intramolecular transesterification, E1cB tandem eliminations, 1,2-addition to carbonyl, and 1,6-conjugate addition at the spiramycin aglycone, proceeds with the inversion of absolute configuration at C(5²⁻⁵) Synteza nowych pochodnych makrolaktonów, miała na celu otrzymanie związków cechujących się skuteczniejszym działaniem przeciwbakteryjnym, czy przeciwgrzybiczym, a ustalenie konformacji nowych pochodnych było nie lada wyzwaniem. Dodatkowo nowe pochodne posiadały poprawione właściwości fizykochemiczne w odniesieniu do macierzystych form stosowanych antybiotyków. Nowe pochodne syntezowane były wieloetapowo poprzez wykonanie szeregu reakcji mających na celu m.in. zabezpieczenie grup funkcyjnych, czy przebudowanie ramion sacharydowych z wykorzystaniem podejścia kaskadowego.

1. Przybylski, P. *Current Organic Chemistry*, **2011**,15 (3), 328–374.
2. Klich, K.; Pyta, K.; Przybylski, P. *J. Org. Chem.* **2015**, 80 (14), 7040–7049.
3. Aparicio, J. F.; et.al. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2016**, 100, 61–78.
4. Janas, A.; Pyta, K.; Gdaniec, M.; Przybylski, P. *J. Org. Chem.* **2022**, 87 (5), 3758–3761.
5. Janas, A.; Pecyna, P.; Gajęcka, M.; Bartl, F.; Przybylski, P. *ChemMedChem* **2020**, 15, 1529-1551.



Modyfikacje i badania SAR pochodnych antybiotyków z grupy ansamakrolidów

E. Nowak^{1,a}, A. Leśniewska¹, E. Smolarz¹, K. Pyta¹, N. Skrzypczak¹, A. Buczkowski², M. Gdaniec¹, P. Ruszkowski³, P. Pecyna⁴, M. Gajęcka⁴, W. Schilf⁵, F. Bartl⁶, P. Przybylski^{1,*}

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań

²Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Pomorska 165, 90-149, Łódź

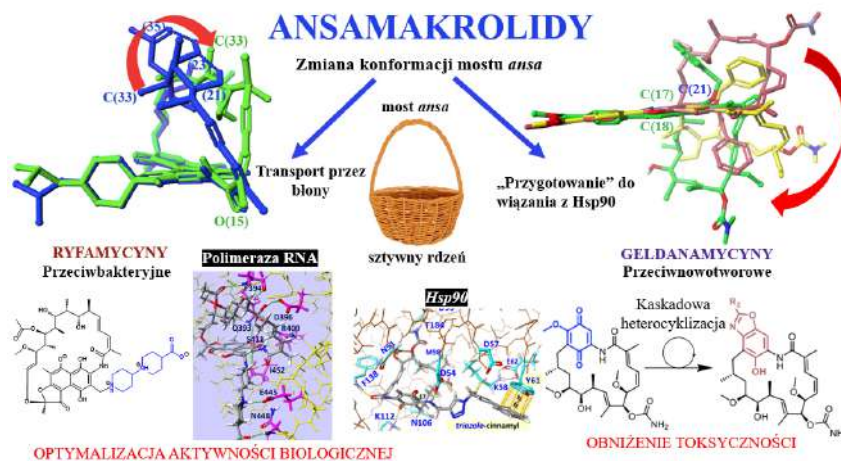
³Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Katedra i Zakład Farmakologii,
ul. Rokietnicka 5a, 60-806, Poznań

⁴Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Katedra i Zakład Genetyki i Mikrobiologii
Farmaceutycznej, ul. Rokietnicka 3, 60-806, Poznań

⁵Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/54, 01-224, Warszawa

⁶Lebenswissenschaftliche Fakultät, Institut für Biologie, Biophysikalische Chemie Humboldt-Universität zu
Berlin, Invalidenstraße 42, Berlin

e-mail: ^aewelina.nowak@amu.edu.pl, ^{*}piotrp@amu.edu.pl



Rys. Modyfikacje antybiotyków ansamakrolidowych oraz ich oddziaływanie z celem molekularnym

Antybiotyki ansamakrolidowe zbudowane są ze sztywnego rdzenia oraz labilnego mostu *ansa* połączonych ugrupowaniem amidowym tworząc strukturę przypominającą koszyk^{1,2}. Makrolaktamy wytwarzane są jako metabolity wtórne przez bakterie szczepu *Streptomyces*. Geldanamycyny **GDM** o benzochinonowym rdzeniu są inhibitorami białek chaperonowych *Hsp90* o aktywności przeciwnowotworowej. Modyfikacje ansamycyn benzenoidowych i naftaleinoidowych m.in. Na drodze reakcji *click*³ i kaskadowej heterocyklizacji⁴, umożliwiły otrzymanie aktywnych przeciwbakteryjnie i przeciwnowotworowo pochodnych o obniżonej toksyczności. Dołączenie podstawnika w pozycji C(21) benzenoidowych ansamycyn zmieniło konformację mostu *ansa* względem rdzenia i doprowadziło do otrzymania jednego ze stereoizomerów. W wyniku modyfikacji w pozycji C(38) **RIF**, których celem molekularnym są polimerazy RNA, podwyższono aktywność przeciwbakteryjną pochodnych⁵ oraz wyjaśniono mechanizm przenikania ansamycyn przez błony.

1. N. Skrzypczak, P. Przybylski *Nat. Prod. Rep.*, **2022**, 39, 1653-1677
2. N. Skrzypczak, P. Przybylski, *Nat. Prod. Rep.*, **2022**, 39, 1678-1704
3. N. Skrzypczak, A. Buczkowski, W. Bohusz, E. Nowak, K. Tokarska, A. Leśniewska, A. M. Alzebari, P. Ruszkowski, M. Gdaniec, F. Bartl, P. Przybylski *Eur. J. Med. Chem.*, **2023**, 256, 115450.
4. N. Skrzypczak, K. Pyta, W. Bohusz, A. Leśniewska, M. Gdaniec, P. Ruszkowski, W. Schilf, F. Bartl, P. Przybylski, *J. Org. Chem.* **2023**, 88, 13, 9469-9474
5. K. Pyta, A. Janas, M. Szukowska, P. Pecyna, M. Jaworska, M. Gajęcka, F. Bartl, P. Przybylski, *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, 167, 96-104.
6. K. Pyta, A. Janas, N. Skrzypczak, W. Schilf, B. Wicher, M. Gdaniec, F. Bartl and P. Przybylski, *ACS Infect. Dis.*, **2019**, 5, 1754-1763.

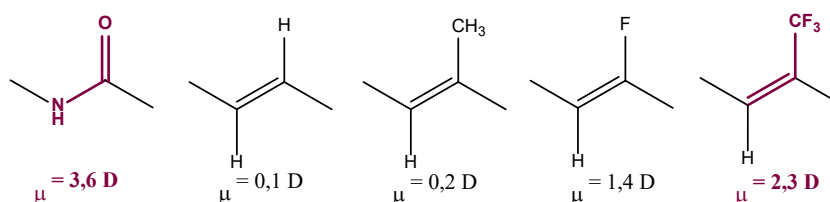


Synteza trifluorometyloalkenów jako izosterów wiązania peptydowego

Karolina Paszek, Katarzyna Koroniak-Szejn, Henryk Koroniak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: karolina.paszek@amu.edu.pl

Zmiana właściwości fizjologicznych i chemicznych poprzez wprowadzenie atomu fluoru lub grupy fluoroalkilowej w zmodyfikowanej cząsteczce aminokwasu lub peptydu znalazła już liczne zastosowania w mimetykach bioizosterycznych [1]. Wykazano, że trifluorometylowana grupa olefinowa jest hydrolitycznie stabilnym zamiennikiem wiązania peptydowego i znacznie lepszym naśladowcą momentu dipolowego, potencjału elektrostatycznego, sterycznego i rezonansowego niż niefluorowana grupa olefinowa (Rys. 1) [2].



Rys. 1. Momenty dipolowe wiązania peptydowego i wybranych izosterów alkenu.

Celem badań było opracowanie syntezy modyfikowanych aminokwasów z grupą trifluorometylową opartej na typowej modyfikacji L, α -aminokwasów przeprowadzanej poprzez nukleofilowe trifluorometylowanie z użyciem odczynnika Rupperta-Prakasha (TMSCF₃). Dodatkowo opracowano alternatywną ścieżkę syntezy wykorzystując amid Weinreba (N-metoksy-N-metyloamid) jako strategię bezpośredniej przemiany kwasów karboksylowych do odpowiednich aldehydów w syntezie trifluorometyloketonów [3]. Następnie przeprowadzono syntezę analogów aminokwasów zawierających trifluorometylowane ugrupowanie olefinowe, które pozwala na modyfikację właściwości peptydomimetyku. Wprowadzenie podjednostki CF₃-alkenowej do struktury peptydu pozwala na osiągnięcie wyższej stabilności metabolicznej, dobrej biodostępności oraz zwiększonego powinowactwa i selektywności receptora [4].

Podziękowanie: Projekt realizowany w ramach programu Naukowego Centrum Nauki (NCN) grant HARMONIA 9 nr UMO-2017/26/M/ST5/00437 oraz w ramach programu *Minigrant doktorancki* nr 054/13/SNŚ/0042 Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) UAM.

1. V. Eeda, M. Selvaraju, R.A. Altman, J. Fluor. Chem. 2019, 218, 90–98.
2. P. Wipf, T. C. Henninger, S.J. Geib, J. Org. Chem. 1998, 63, 6088 – 6089.
3. D. M. Rudzinski, C. B. Kelly, N. E. Leadbeater, Chem. Commun. 2012,48, 9610-9612.
4. P. A. Champagne, J. Desroches, J.F. Paquin, Synthesis 2015, 47, 306.

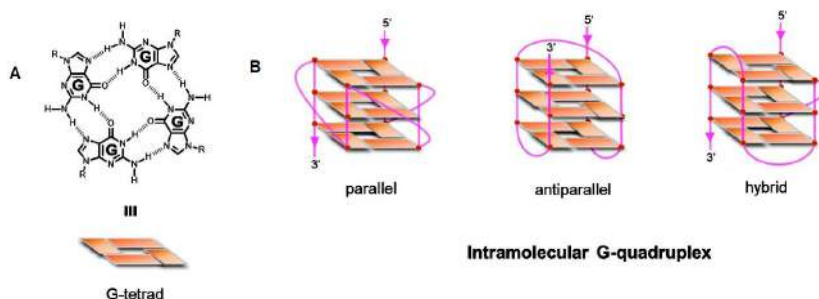


Oddziaływanie kolchicyny i jej pochodnych z G-kwadrupleksami o sekwencji ludzkiego telomerowego DNA i protoonkogenu RET

Agata Głuszyńska¹, Michał Majchrzycki¹, Dominika Czerwonka², Adam Huczyński²

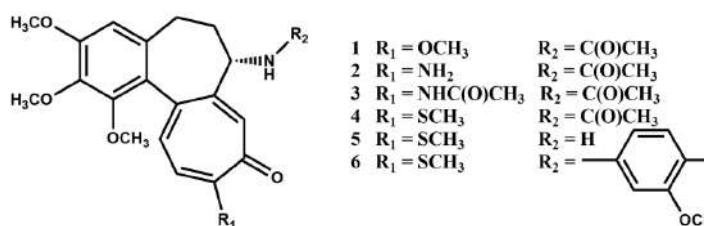
¹Zakład Chemii Bioanalitycznej, ²Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii UAM. aglusz@amu.edu.pl

Kwasy nukleinowe bogate w tandemowe powtórzenia guanozyn tworzą specyficzną strukturę tetrad guanozynowych, które układają się warstwowo tworząc strukturę DNA zwaną G-kwadrupleksem (G4 DNA) (Rys. 1). Układy te są stabilizowane wiązaniami wodorowymi typu Hoogsteena w obecności wybranych jednowartościowych kationów metali (Na^+ , K^+) i mogą być stabilizowane przez małe ligandy organiczne. Badania wykazują, że G4 DNA mogą być zaangażowane w regulację wielu procesów biologicznych, takich jak transkrypcja, translacja, czy replikacja. [1] Jako cel molekularny wybrano G-kwadrupleksy DNA tworzące się na oligonukleotydach o sekwencji ludzkiego telomerowego DNA (topologia antyrównoległa i hybrydowa) oraz sekwencji protoonkogenu RET (topologia równoległa) (Rys.1).



Rys. 1. Struktura i schematyczna ilustracja G-tetrad (A); Schematyczne ilustracje typowych wewnątrzcząsteczkowych struktur G-kwadrupleksowych: równoległej, antyrównoległej i hybrydowej (B). [2]

Spektroskopia UV-Vis oraz dichroizmu kołowego zostały wykorzystane do badania oddziaływań kolchicyny **1** i pięciu jej pochodnych **2-6**, otrzymanych w Zakładzie Chemii Medycznej UAM, z G-kwadrupleksami DNA o różnej topologii.



Rys. 2. Struktury badanych ligandów 1-6.

Uzyskane wyniki wskazują, że spośród wszystkich badanych związków o rozległej aktywności biologicznej, kolchicyna najlepiej stabilizuje termicznie G-kwadrupleks o topologii antyrównoległej ($\Delta T_m = 8,3 \pm 0,2$ C). Zastosowanie spektroskopii CD pozwoliło wykazać, że głównym sposobem oddziaływania ligandów z badanymi G-kwadrupleksami są oddziaływania typu *end-stacking* z zewnętrznymi G-tetradami, o czym świadczą intensywne pasma indukowane CD (ICD) w zakresie absorpcji ligandów.

1. D. Rhodes, H.J. Lipps, *Nucleic Acids Res.* 2015, 43, 8627
2. S. Asamitsu, T. Bando, H. Sugiyama *Chem. Eur. J.* 2019, 25, 417.



Poszukiwanie terapeutycznych tioamidów: zielona synteza mikrofalowa pochodnych kwasu tereftalowego

Violetta Kozik¹, Andrzej Bak¹, Katarzyna Kowalska-Szojda¹ Aleksandra Szymczyk¹,
Andrzej Zieba²

¹*University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland;
e-mail: violetta.kozik@us.edu.pl (V.K.)*

²*Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Sciences in Sosnowiec,
Medical University of Silesia in Katowice, Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland*

W ramach niniejszych badań przeprowadzono wieloetapową syntezę nowych bis-tereftaltioamidów na bazie estrów metyloowych aminokwasów (AA), stosując odpowiednio metodę konwencjonalnego ogrzewania i technologię mikrofalową. W rzeczywistości przeprowadzono porównawcze studium przypadku dotyczące tjonowania nowych symetrycznych diamidów za pomocą odczynnika Lowessona (LR). Metodologię małej skali przyspieszaną mikrofalami z powodzeniem zastosowano na całej drodze od substratów (Gly, Ala, Val, Tyr, Ser) do produktów (dítioamidy kwasu tereftalowego) przy znacznie skróconym czasie reakcji, zapotrzebowaniu na energię i nieznacznie zwiększonej wydajności reakcji w porównaniu z klasycznym podejściem. Aromatyczne tioamidy estrów pochodzące z naturalnych aminokwasów scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ¹H-NMR i ¹³C-NMR.



Synteza i charakterystyka anizotropowych nanocząstek srebra o potencjalnym zastosowaniu w antynowotworowych terapiach skojarzonych

Aleksandra Zagórska, Elżbieta Megiel

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: a.zagorska9@student.uw.edu.pl*

Anizotropowe nanocząstki srebra wykazują szerokie spektrum możliwych zastosowań, od przemysłu po medycynę. Stale rosnące zainteresowanie nanostrukturami wiąże się z ich niezwykle ciekawymi właściwościami optycznymi, o których decyduje m.in. zjawisko zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR). Polega ono na zbiorowej oscylacji elektronów na powierzchni nanocząstek, w odpowiedzi na padające światło. Zrozumienie i kontrolowanie zjawiska rezonansu plazmonowego, którego częstość zależy m.in. od kształtu i rozmiaru nanocząstki, ma kluczowe znaczenie dla wykorzystania anizotropowych nanocząstek w wykrywaniu, obrazowaniu czy terapiach skojarzonych.

Zsyntetyzowano anizotropowe nanocząstki srebra funkcjonalizowane lekiem cytostatycznym – gemcytabiną (GMC) o potencjalnym zastosowaniu w antynowotworowych terapiach skojarzonych. Zastosowano dwie metody syntezy nanocząstek – chemiczną prowadzącą do otrzymania nanotrójkątów oraz fotochemiczną z użyciem diod typu LED prowadzącą do otrzymania nanoprętów i nanotrójkątów. Otrzymane nanomateriały silnie absorbują światło w zakresie bliskiej podczerwieni, dzięki czemu mogą być zastosowane w fototerapii chorób nowotworowych. Otrzymano również koniugaty zsyntetyzowanych nanocząstek z GMC połączone na dwa sposoby z powierzchnią srebra: przez łącznik akonitowy i cząsteczkę polimeru pol(glikolu etylenowego) (PEG) oraz wyłącznie przez cząsteczkę PEG. Dzięki połączeniu leku antynowotworowego z nanocząstkami anizotropowymi absorbującymi w zakresie bliskiej podczerwieni możliwe jest zastosowanie zsyntetyzowanych koniugatów w foto i chemoterapii.

Zsyntetyzowane nanocząstki oraz koniugaty z GMC zostały scharakteryzowane z użyciem spektrofotometrii UV-Vis oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Oceny potencjalnego zastosowania koniugatów nanocząstek z lekiem w terapiach antynowotworowych dokonano analizując profile uwalniania gemcytabiny w modelowych układach w PBS dla dwóch wartości pH – 5,5 oraz 7,8.

1. Danielle Ramos Mota, Giovanni Alexsander Silva Lima, Gustavo Boniatti Helene, Diogo Silva Pellosi, *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3(5)**, 4893-4903.
2. Bin Tang, Mingwen Zhang, Xueliang Hou, Jingliang Li, Lu Sun, Xungai Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51(39)**, 12807-12813.



Enzymatyczna synteza izotopomerów bromopochodnych L-tryptofanu znakowanych selektywnie izotopami wodoru w pozycji 2 łańcucha bocznego

Elżbieta Winnicka, Jan Nowak

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: eboroda@chem.uw.edu.pl

L-tryptofan (L-Trp) jest jednym z 20 podstawowych aminokwasów wchodzących w skład białek i należy do aminokwasów egzogennych. L-Trp jest prekursorem wielu związków biologicznie czynnych m.in. tryptaminy, serotoniny, melatoniny i kinureniny. Wprowadzenie do związku atomu halogenku powoduje zmianę jego aktywności biologicznej, biodostępności oraz stabilności metabolicznej. L-Trp oraz jego halogenopochodne są wykorzystywane jako prekursorzy do syntezy związków biologicznie czynnych np.: leków przeciwnowotworowych i przeciwgrzybiczych. Znakowane izotopami radioaktywnymi i stabilnymi bromopochodne L-tryptofanu znajdują również zastosowanie w badaniach mechanizmów reakcji katalizowanych przez enzymy (1).

Opracowano metodę syntezy bromopochodnych L-tryptofanu selektywnie znakowanego izotopami wodoru w łańcuchu bocznym w pozycji 2, która polegała na kondensacji S-metylo-L-cysteiny z odpowiednim bromoindolem. Reakcja była katalizowana przez enzym tryptofanazę (*L-tryptophan indole lyase*, *Tpase EC 4.1.99.1*) wyizolowaną z *Escherichia coli* (2). Źródłem izotopów wodoru była $^2\text{H}_2\text{O}$ i H^3HO .

1. F. Bartoccini, F. Fanini, M. Retini, G. Piersanti, *Tetrahedron Letters* 2020, 61, 151923
2. D. B. Kiick, R. S. Phillips, *Biochemistry*, 1988, 27, 7339



Wyznaczanie rozpuszczalnikowych efektów izotopowych (SIE) w reakcjach katalizowanych przez diaminoksydazy

Katarzyna Pałka, Zuzanna Paluch

*Uniwersytet Warszawski Wydział Chemii, ul Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: kskowera@chem.uw.edu.pl*

Putrescyna (Put) oraz kadaweryna (Cad) są zaliczane do amin biogennych i powstają na drodze dekarboksylacji aminokwasów. Są one syntezowane w komórkach zwierzęcych oraz roślinnych, w szczególności w trakcie rozkładu martwej materii. Powyższe aminy ulegają reakcji deaminacji w obecności enzymu diaminooksydazy (DAO) *EC 1.4.3.22*. Enzym ten jest kluczowy w funkcjonowaniu organizmów żywych, zapobiegając zbyt dużej kumulacji amin biogennych, w szczególności histaminy (1,2).

Celem badań było wyznaczenie rozpuszczalnikowych efektów izotopowych reakcji deaminacji putrescyny i kadaweryny w obecności enzymu DAO. Reakcje deaminacji przeprowadzono zarówno w protonowanym buforze fosforanowym oraz deuterowanym, a następnie na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych wyznaczono szybkości maksymalne oraz stałe Michaelisa dla poszczególnych reakcji enzymatycznych.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z projektu: 501-D112-01-1120000

1. S.A. Smith, *Plant Physiol*, 1985, 117
2. C. Coleman, G. Hu, A. Pegg, *Biochem*, 2004, 849



Synteza i ocena potencjalnej aktywności biologicznej produktów kondensacji pochodnych tiomocznika ze związkami dikarbonyłowymi

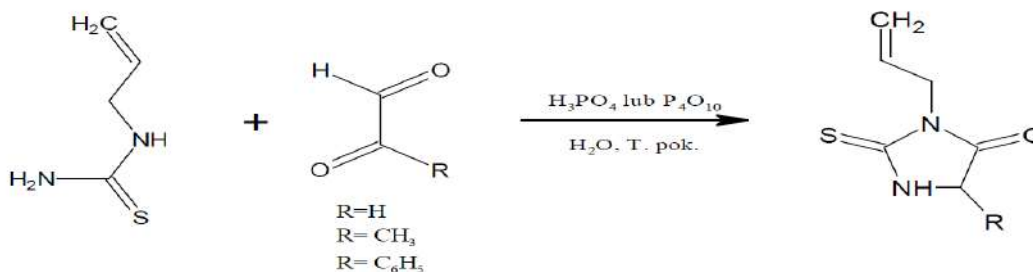
Monika Przybysz, Monika Sturmowska, Szymon Baumgart, Renata Studzińska

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Chemii Organicznej, e-mail:
e-mail: monika.przybysz@cm.umk.pl

Imidazole są szeroko wykorzystywaną grupą związków, która wykazuje szereg aktywności biologicznych, m. in. działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwprzewodniakowe. Związki te są przedmiotem wielu badań, ze względu na możliwość modyfikacji chemicznej ich struktury. Na przestrzeni lat, poprzez tworzenie nowych związków opierających się na strukturze imidazolu, uzyskano m. in. lepszą aktywność przeciwdrobnoustrojową lub wykazano zupełnie nieznaną dotąd zastosowania tej grupy leków. Nowe podstawienia umożliwiły wykorzystanie imidazoli jako związków o działaniu przeciwzapalnym i przeciwbólowym, a także w terapii chorób nowotworowych, wirusowych, depresji, a także gruźlicy.

Zsyntetyzowano szereg pochodnych imidazolu, w wyniku reakcji kondensacji związków dikarbonylowych - gliksalu, metylogliksalu i fenylogliksalu z *N*-aliliotiomocznikiem oraz oszacowano ich potencjalną aktywność biologiczną. Reakcje prowadzono w różnych warunkach (syntezy w środowisku wodnym- z użyciem P_4O_{10} przy różnych stężeniach substancji oraz z użyciem H_3PO_4), co pozwoliło na wyodrębnienie najlepszej metody syntezy tych związków, dla której wydajność mieściła się w przedziale 46%-50%.

Potencjalną aktywność biologiczną oceniono *in silico*, stosując program PASS Online. Wykazano, że uzyskane związki pod względem mechanizmu działania będą skutecznymi inhibitorami peroksydazy chlorkowej (prawdopodobieństwo 87%), natomiast rozpatrując działanie farmakologiczne - wykazują największe działanie przeciwko niedokrwieniu i udarowi (93%).



Rys. 1. Schemat reakcji pochodnych tiomocznika ze związkami dikarbonyłowymi.

Planowana jest synteza kolejnych pochodnych imidazolu z wykorzystaniem innych *N*-podstawionych pochodnych tiomocznika i związków dikarbonylowych oraz badania *in vitro* aktywności biologicznej zsyntetyzowanych związków.

1. G. Baccolini, C. Boga, C. Delpivo, G. Micheletti, Tetrahedron Letters 2011, 52, 14, 1713-1717.
2. PASS online, <http://pharmaexpert.ru/PASSonline/predict.php>, (wejście 12.03.2024r.).



Zastosowanie pola elektromagnetycznego w transdermalnym dostarczaniu leków

Paula Ossowicz-Rupniewska¹, Karolina Zyburtowicz¹, Anna Nowak²,
Anna Muzykiewicz-Szymańska², Łukasz Kucharski², Maciej Konopacki¹, Rafał Rakoczy¹,

1) Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

2) Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, ul. Rybacka 1, 70-204 Szczecin

Transdermalne dostarczanie leków jest ważną metodą podania substancji aktywnych do organizmu, oferującą istotne zalety w porównaniu z podaniem doustnym lub dożylnym, szczególnie w osiągnięciu efektów systemowych przy jednoczesnym unikaniu problemów takich jak metabolizm wątrobowy i skutki uboczne ze strony przewodu pokarmowego. Skuteczność transdermalnego dostarczania leków zależy jednak w dużej mierze od pokonania bariery skórnej, która składa się głównie z substancji lipidowych, takich jak ceramidy i cholesterol [1]. Bariera ta stanowi znaczące wyzwanie, ograniczając efektywną penetrację i absorpcję związków. W konsekwencji, jedynie niewielka liczba leków aplikowanych miejscowo może w sposób pasywny przejść przez tę barierę w ilościach wystarczających do osiągnięcia efektów terapeutycznych [2].

Przedstawione zostaną wyniki badań nad zastosowaniem wirującego pola magnetycznego (WPM) do zwiększenia przenikalności substancji aktywnych farmaceutycznie (API). W badaniu użyto RMF o częstotliwości 50 Hz oraz różne API, takie jak ibuprofen (IBU), kofeina (CAFF), naproksen (NAP), ketoprofen (KETO) i paracetamol (PAR), a także różne rodzaje formulacji: roztwór, żel, krem i plaster.

Badania finansowane w ramach projektu badawczego nr 2023/49/B/ST8/00605 przez Narodowe Centrum Nauki.

1. P.L. Lam, R. Gambari J. Control. Release (2014) 178, 25–45.
2. A. Haq, B. Michniak-Kohn Drug Deliv. (2018) 25, 1943–1949.



Analiza porównawcza wpływu różnych rodzajów pola elektromagnetycznego na właściwości flurbiprofenu

Karolina Bilska, Paula Ossowicz-Rupniewska, Karolina Zyburtowicz, Anna Nowak,
Anna Muzykiewicz-Szymańska, Łukasz Kucharski, Maciej Konopacki, Rafał Rakoczy

*Katedra Chemii Organicznej i Materiałów Polimerowych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin karolina.
e-mail: bilska@zut.edu.pl*

Flurbiprofen (kwas (2*RS*)-2-(2-fluorobifen-4-yl)propanowy) jest to niesteroidowy lek przeciwzapalny (NSAID), który jest szeroko stosowany w leczeniu stanów zapalnych i bólu [1]. Jego skuteczność terapeutyczna może być potencjalnie zwiększona poprzez zastosowanie różnych technologii wspomagających dostarczanie leków. Jedną z takich technologii jest wykorzystanie pola elektromagnetycznego (EMF), które może wpływać na przenikalność i aktywność biologiczną substancji farmaceutycznych. Celem niniejszego badania była analiza porównawcza wpływu różnych rodzajów pola elektromagnetycznego na właściwości flurbiprofenu. Badanie obejmowało wykorzystanie różnych rodzajów pola elektromagnetycznego: wirującego (RMF), oscylacyjnego (OMF), pulsacyjnego (PMF) i stałego pola magnetycznego (SMF) z polaryzacją dodatnią i ujemną. Każde z tych pól miało różne parametry intensywności i częstotliwości. Flurbiprofen został poddany działaniu każdego z tych pól w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. Przeprowadzono szereg testów w celu oceny zmian w strukturze molekularnej, oraz właściwości fizykochemicznych leku, w tym FT IR, XRD, DSC czy TG. Ponadto oceniono zmiany rozpuszczalności i lipofilowości leku.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach projektu badawczego nr 2023/49/B/ST8/00605 przez Narodowe Centrum Nauki.

1. B. Yilmaz, E. Alkan Arab. J. Chem. 2019, 12, 2077–2083



Zastosowanie latarni molekularnej z i-motywwem w pętli do monitorowania zmian w metabolizmie komórek MCF-7 oraz HeLa wywołanych lekami przeciwnowotworowymi

Natalia Lisiak¹, Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska², Błażej Rubiś¹, Anna Dembska³

¹Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Katedra i Zakład Chemii Klinicznej i Diagnostyki Molekularnej.

²Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

³Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Bioanalitycznej.
e-mail: aniojka@amu.edu.pl

Kontrola wewnątrzkomórkowego (a także zewnątrzkomórkowego) pH w obrębie guzów złośliwych oraz monitorowanie zmian pH pod wpływem leków antynowotworowych jawi się jako jedna z możliwości w terapii przeciwnowotworowej [1]. Stąd jest potrzeba konstrukcji jak i udoskonalania wysoce czułych oraz równocześnie mało-inwazyjnych narzędzi do pomiarów pH w przestrzeni wewnątrz- oraz zewnątrzkomórkowej. Wiele grup prowadzi badania mające na celu wykorzystanie fragmentów kwasów nukleinowych jako elementów receptorowych w nanomaszynach, biosensorach oraz sondach oligonukleotydowych [2]. W większości tych sond elementem czułym na zmiany stężenia jonów wodorowych jest fragment bogaty w cytozyny, które w warunkach słabo kwaśnych są zdolne do tworzenia par cytozyna-cytozyna protonowana, co w konsekwencji prowadzi do uformowania czteroniciowej struktury tzw. i-motywu [3]. Na przykład, zaprojektowane przez nas latarnie molekularne z i-motywwem w pętli (pHSO) wykazują mierzalny sygnał analityczny w zakresie odpowiadającym zmianom wewnątrzkomórkowego pH oraz są czułe na małe zmiany pH [4].

Zaproponowaliśmy zastosowanie 37-merowej sondy oligonukleotydowej, o budowie latarni molekularnej z i-motywwem w pętli, znakowanej parą FRET jako indykatora do monitorowania zmian w metabolizmie komórek nowotworowych, wywołanych terapeutykami. Do pracy badawczej wybraliśmy leki przeciwnowotworowe pemetreksed i anastrozol oraz 3 linie komórkowe. W niniejszym komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań nad wykorzystaniem sondy o nazwie 488-37RET-590 do testowania leków w środowisku komórkowym dwóch linii tj. MCF7 (raka piersi) oraz HeLa (raka szyjki macicy). Dodatkowo do badań użyto chlorochinę, która znana jest z podwyższania pH w kompartmentach komórkowych [5].

Stwierdzono, że w przypadku sondy 488-37RET-590 otrzymana wewnątrz komórek krzywa kalibracyjna nie jest uniwersalna i przybiera inny przebieg dla każdej z używanych linii komórkowych. Co zaskakujące, otrzymano nieznacznie inne wskazania sondy najpierw inkubując komórki z lekami a następnie z sondą niż odwrotnie. Stosując procedurę, gdzie najpierw transfekowano komórki sondą a potem testowano wybrane leki, stwierdzono, iż pemetreksed oraz anastrozol nie wpływają na zmianę pH komórek nowotworowych w pierwszych 2 godz. od podania w przeciwieństwie do znanego leku chlorochiny. Leki, które nie zmieniają pH w komórkach mogą wpływać na metabolizm komórkowy w taki sposób, iż objawi się to zmianami pH wewnątrzkomórkowego dopiero po pewnym czasie, stąd istotne jest przeprowadzenie eksperymentu w dłuższym czasie (np. 24 godz.).

Podziękowania: Praca była finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach realizacji grantu numer TANGO3/422035/NCBR/2019 .

1. B. N. Quade, M. D. Parker, R. Occhipinti, *Biochem. Pharm.* 2021, 183, 114278.
2. A. Dembska, *Anal. Chim. Acta* 2016, 930, 1.
3. A. H. Assi, M. Garavís, C. González, M. J. Damha, *Nucleic Acids Res.* 2018, 46, 8038.
4. A. Dembska, E. Kierzek, B. Juskowiak, *Anal. Chim. Acta*, 2017, 990, 157.
5. Md. A. A. Al-Bari, *J. Antimicrob. Chemother.*, 2015, 70 (6), 1608.



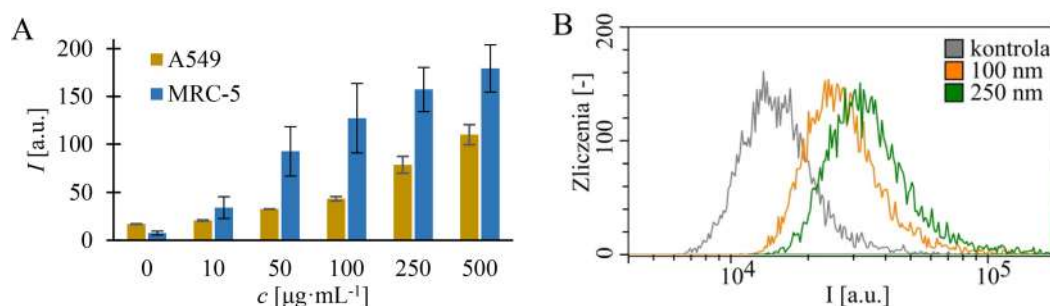
Internalizacja nanoplastiku do prawidłowych i nowotworowych komórek płuc.

Dominika Kozon-Markiewicz, Weronika Pietrzyk, Zuzanna Bieńkowska, Michał Chudy

*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.
e-mail: michal.chudy@pw.edu.pl*

Popularność tworzyw sztucznych, wraz z problemami z zagospodarowaniem odpadami przyczynia się do zwiększenia obecności tychże materiałów w środowisku naturalnym. Produkty degradacji tworzyw sztucznych o rozmiarach nanometrycznych (nanoplastik, NP) mogą mieć negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Dotychczasowe badania *in vivo* i *in vitro* nad internalizacją mikro i nanoplastiku koncentrują się głównie na zagrożeniach dla systemów morskich,^{1,2} podczas gdy stosunkowo niewiele z nich dotyczy wchłaniania cząstek przez komórki ludzkie. Celem przeprowadzonych badań było określenie zależności wchłaniania NP przez ludzkie komórki płuc od różnych warunków eksperymentalnych.

Wpływ NP na prawidłowe fibroblasty płuc (MRC-5) oraz nowotworowe komórki nabłonkowe płuc (A549) zbadano wykorzystując nanocząstki polistyrenowe znakowane fluorescencyjnie o średnicy 100 nm i 250 nm. Zbadano wpływ stężenia NP oraz czasu inkubacji, a do określenia internalizacji wykorzystano technikę cytometrii przepływowej.



Rys. 1. A) Zależność intensywności fluorescencji komórek linii A549 i MRC-5 od stężenia NP o średnicy 250 nm inkubowanego przez 48 h; B) Rozkład intensywności fluorescencji komórek linii A549 inkubowanych z NP o średnicy 100 i 250 nm (100 µg·mL⁻¹) przez 48h.

Komórki linii MRC-5 po ekspozycji na NP, szczególnie przy wyższych stężeniach oraz większych rozmiarach cząstek, wykazywały wzrost ziarnistości. Internalizacja NP odpowiedzialna za zmiany w strukturze komórkowej została potwierdzona zmianą intensywności fluorescencji badanych populacji komórek. Proces internalizacji był efektywniejszy w linii komórkowej MRC-5 względem linii komórkowej A549 (Rys.1A). Dla obu linii komórkowych zaobserwowano, że nanocząstki o większej średnicy (250 nm) efektywniej penetrowały do komórek w porównaniu do NP o mniejszych rozmiarach (100 nm) (Rys.1B). Internalizacja NP rosła wraz z wydłużaniem czasu ekspozycji komórek na NP oraz stężeniem badanych zawiesin.

Podziękowanie: Zakup cytometru przepływowego był zfinansowany w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcz, Priorytetowy Obszar Badawczy, Centrum Badawcze Biotechnologia i Inżynieria Biomedyczna – BIOTECHMED-LAB 1 pt.” Wielozadaniowe stanowisko do ilościowej i morfologicznej oceny populacji komórek ludzkich (SIMOK)” Projekt Nr. 504/04496/1020/45.

1. A., G. K.; K., A.; M., H.; K., S.; G., D., Mar. Pollut. Bull. 2020, 150, 110733.
2. M. Yang, Environ. Pollut. 2023, 316, 120627.



Study the impact of media and temperature of *Candida auris* mannan structure

Apoorva Soni¹, Romana Vrzoňová², Pavol Farkaš¹

¹*Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences v. v. i., Department of Glycobiotechnology,
Dúbravská cesta 9, 84536, Bratislava, Slovak republic*

²*Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences v. v. i., Department of Glycomaterials,
Dúbravská cesta 9, 84536, Bratislava, Slovak republic;
e-mail: chemsoni@savba.sk*

Candida auris is an emerging multidrug-resistant fungal pathogen causing severe invasive infections with high mortality rates. Identified in 2009, it has rapidly become a global health threat and is now considered an urgent threat by the CDC [1]. A critical feature of *C. auris* is its unique cell wall composition, particularly the outer mannan layer, which plays a crucial role in immune evasion, host cell adhesion, and biofilm formation [2].

This study investigates how growth media and temperature impact the mannan structure of *C. auris*. Mannans were extracted from *C. auris* grown at 37 °C and 28 °C in Synthetic liquid media and YPD media, and characterized using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Results indicate that growth at 37 °C increases mannan branching and complexity, potentially enhancing virulence and immune evasion, while growth at 28 °C results in simpler mannan structures. Additionally, nutrient-rich media promoted more complex mannan formations. These structural variations underscore *C. auris*'s adaptive mechanisms, impacting its pathogenicity and interactions with the host immune system. Understanding these adaptations at the molecular level can provide insights into *C. auris* survival strategies and inform the development of targeted antifungal therapies, highlighting the need for comprehensive research on pathogen adaptability to develop effective clinical strategies against this formidable fungal threat [3].

Acknowledgment : This research was financed by the Government of the Slovak Republic and supported by the VEGA grant (2/0094/23) from the Ministry of Education, Science, Research, and Sport of the Slovak Republic. We would also like to thank to our technician Barbora Alföldyová for helping with experimental work.

1. Zamith-Miranda, D., Heyman, H. M., Cleare, L. G., Couvillion, S. P., Clair, G. C., Bredeweg, E. L., Gacser, A., Nimrichter, L., Nakayasu, E. S., & Nosanchuk, J. D. 2019, 4(4).
2. Horton, M. V., Johnson, C. J., Zarnowski, R., Andes, B. D., Schoen, T. J., Kernien, J. F., Lowman, D., Kruppa, M. D., Ma, Z., Williams, D. L., Huttenlocher, A., & Nett, J. E. 2021, 6(3).
3. Bing, J., Guan, Z., Zheng, T., Ennis, C. L., Nobile, C. J., Chen, C., Chu, H., & Huang, G. 2024, 15(1).



Proteaza NS2B/NS3 wirusa kleszczowego zapalenia mózgu (TBEV) : projektowanie i ekspresja wariantów katalitycznych oraz projektowanie i synteza inhibitorów.

Filip Maciejowski, Marcin Sieńczyk, Renata Grzywa

*Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej i Medycznej,
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska*

Wirus kleszczowego zapalenia mózgu (ang. *tick-borne encephalitis virus*, TBEV), endemiczny dla krajów Europy i Azji członek rodzaju *Flavivirus*, to jeden z głównych patogenów przenoszony przez kleszcze. TBEV infekuje centralny układ nerwowy, powodując zapalenie mózgu i opon mózgowych, co często prowadzi do trwających całe życie powikłań neurologicznych lub śmierci [1],[2]. Pomimo dostępności czterech szczepionek, na przestrzeni ostatnich 50 lat zaobserwowano drastyczny wzrost ilości zakażeń TBEV (400% w latach 1974-2003) przypisywany głównie rozrastającej się populacji kleszczy na obszarze Eurazji [3]. Zgodnie z danymi Światowej Organizacji Zdrowia rocznie odnotowuje się blisko 12 000 przypadków klinicznych, przy czym śmiertelność waha się pomiędzy 1-40%, w zależności od podtypu wirusa [4]. Aktualnie na rynku nie ma specyficznego leku przeciwko TBEV, a chorym podawane są głównie środki przeciwgorączkowe, przeciwbólowe, przeciwwymiotne oraz, w razie potrzeby, przeciwdrgawkowe [5]. Biorąc pod uwagę tak znaczny wzrost zachorowalności, poszukiwanie specyficznego leczenia skierowanego przeciwko TBEV jest niezwykle istotne.

Proteaza serynowa NS2B/NS3 to białkowy kompleks enzymatyczny TBEV odpowiedzialny za potranskrypcyjne dojrzewanie wirusowej poliproteiny. Z uwagi na swoją fundamentalną dla replikacji wirusa funkcję, enzym ten stanowi potencjalny cel molekularny dla nowoprojektowanych związków biologicznie aktywnych [6]. Obiecującą grupą związków stanowią estry difenylowe kwasów 1-aminoalkilofosfonowych oraz ich peptydowe pochodne. Aktywność tych selektywnych, nieodwracalnych inhibitorów proteaz serynowych została do tej pory potwierdzona wobec proteazy wirusa Zachodniego Nilu – innego członka rodzaju *Flavivirus*. [7],[8].

W niniejszej pracy przedstawiamy projektowanie i ekspresję katalitycznych wariantów proteazy NS2B/NS3 wirusa kleszczowego zapalenia mózgu oraz syntezę jej inhibitorów – fosfonowych analogów arginy oraz lizyny.

1. Mukhopadhyay, S., Kuhn, R. J., & Rossmann, M. G. (2005). A structural perspective of the flavivirus life cycle. *Nature Reviews Microbiology*, 3(1), 13-22.
2. Pulkkinen, L. I., Butcher, S. J., & Anastasina, M. (2018). Tick-borne encephalitis virus: a structural view. *Viruses*, 10(7), 350.
3. Süss, J. (2008). Tick-borne encephalitis in Europe and beyond—the epidemiological situation as of 2007. *Eurosurveillance*, 13(26).
4. Mansfield, K. L., Johnson, N., Phipps, L. P., Stephenson, J. R., Fooks, A. R., & Solomon, T. (2009). Tick-borne encephalitis virus—a review of an emerging zoonosis. *Journal of General Virology*, 90(8), 1781-1794.
5. Bogovic, P., & Strle, F. (2015). Tick-borne encephalitis: A review of epidemiology, clinical characteristics, and management. *World journal of clinical cases*, 3(5), 430-441.
6. Bera, A. K., Kuhn, R. J., & Smith, J. L. (2007). Functional characterization of cis and trans activity of the Flavivirus NS2B-NS3 protease. *Journal of Biological Chemistry*, 282(17), 12883-12892.
7. Skoreński, M., Milewska, A., Pyrc, K., Sieńczyk, M., & Oleksyszyn, J. (2019). Phosphonate inhibitors of West Nile virus NS2B/NS3 protease. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 34(1), 8-14.
8. Oleksyszyn, J., & Subotkowska, L. (1980). Aminomethanephosphonic acid and its diphenyl ester. *Synthesis*, 1980(11), 906-906.



Optymalizacja warunków wytrawiania chiralnych nanocząstek złota do zastosowania w plazmonowych testach ELISA

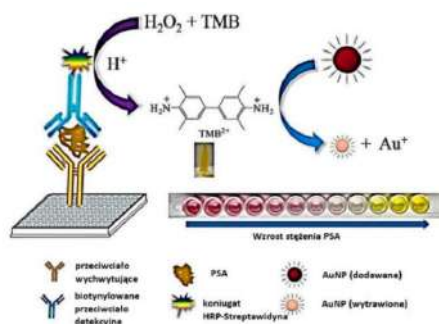
Aleksandra Cierpikowska¹, Natalia Kowalska¹, Wiktor Lewandowski¹.

¹Pracownia nanomateriałów organicznych i biomolekuł, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
e-mail: a.cierpikows@student.uw.edu.pl

Plazmonowy test ELISA (ang. Plasmonic Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) to metoda laboratoryjna wykorzystująca zjawisko zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych wykazywane przez nanocząstki metaliczne do ilościowego oznaczenia białek w badanej próbce. W stosunku do standardowej procedury testowej ELISA zastosowanie nanocząstek ma na celu usprawnienie metody w kierunku zmniejszenia limitu detekcji, dzięki możliwości śledzenia dwóch parametrów – absorpcji TMB²⁺ oraz położenia pasma plazmonowego, które bezpośrednio koreluje z kształtem i rozmiarem nanocząstek.

Jednym z mechanizmów wykorzystywanych w testach pELISA jest wytrawianie nanocząstek metalicznych (AuNPs), czyli utlenianie atomów złota na ich powierzchni, a co za tym idzie zmiana ich kształtu oraz właściwości plazmonowych. Dzięki wykorzystaniu AuNPs wprowadza się także kolejną barwę roztworu do testu, co pozwala na wstępną analizę próbek gołym okiem¹. W moich badaniach skupiałam się na optymalizacji warunków do zastosowania chiralnych nanopretów złota, które nie były do tej pory stosowane w testach pELISA. Zastosowanie chiralnych AuNPs otwiera drogę do jeszcze większego obniżenia limitu detekcji, gdyż w tym modelu oprócz analizy widma UV-Vis pod kątem absorpcji TMB²⁺ oraz położenia pasma plazmonowego, można śledzić zmiany na widmie dichroizmu kołowego. Zmiany na widmie CD ściśle wiążą się z utlenianiem atomów złota na najbardziej zewnętrznych, ostrych krawędziach warunkujących chiralność, co za tym idzie spośród wyżej wymienionych parametrów to właśnie ten ulegnie najszybciej zmianie nawet przy niskim stężeniu antygeny. Jednak, aby uzyskać rzetelny test z użyciem chiralnych nanocząstek, w pierwszej kolejności należało ustalić odpowiednie parametry do zastosowania modyfikacji w procedurze testowej.

Głównym założeniem moich badań było dobranie odpowiedniego stężenia surfaktantu (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy, CTAB) oraz stężenia koloidalnego roztworu zsyntetyzowanych chiralnych nanopretów złota. Wyznaczenie optymalnego stężenia roztworu CTAB jest kluczowe, ze względu na jego znaczący wpływ na proces utleniania atomów złota na powierzchni nanocząstek przez dwudodatni kation tetrametylobenzydyny (TMB²⁺) w procesie testu pELISA. Co więcej, istotnym aspektem było także dobranie stężenia surfaktantu tak, aby zawieszony w nim nanocząstki były stabilne tzn. nie agregowały. Następnie, przy pomocy symulacji plazmonowego testu ELISA oraz analizie widm dichroizmu kołowego wyznaczyłam optimum wyżej wymienionych parametrów do potencjalnego zastosowania w całej procedurze testowej w przyszłych badaniach.



Rys. 1 Schemat wytrawiania nanocząstek złota przez TMB²⁺¹.

1. Guo L, Xu S, Ma X, Qiu B, Lin Z, Chen G. Dual-color plasmonic enzyme-linked immunosorbent assay based on enzyme-mediated etching of Au nanoparticles. Sci Rep. 2016, 6, 1-7.



A synergism between new new antifungal quinone methide oximes and anticancer drugs

Demchuk Oleg M.¹, Janeczko M.¹, Masłyk M.¹, Kubiński K.¹, Kurowska A.¹, Herda K.¹, Kwaśnik M.¹, Górka K.¹, Martyna A.¹, Foll-Josselin B.², Ruchaud S.², Bach S.², Woliński P.³, Jasiński R.³, Mirosław B.⁴, Sączuk M.⁵, Boguszewska-Czubara A.⁵

²Faculty of Medicine, The John Paul II Catholic University of Lublin, Poland; ²Sorbonne Université, France;

³Department of Organic Chemistry and Technology, University of Technology in Cracow, Poland;

⁴Department of General and Coordination Chemistry and Crystallography, Maria Curie-Skłodowska University in Lublin, Poland; ⁵Medical University of Lublin, Poland.

e-mail: oleg.demchuk@kul.lublin.pl

Fungal infections are a global problem and are consistently associated with high morbidity and mortality in immunocompromised patients especially those having an oncologic issue. Here we propose the quinone methide oxime as a framework for development of a novel class of antifungal agents to be used in anticancer therapy. From series testes quinone methide oximes showing antifungal activity against *Candida albicans* and non-*albicans Candida*, we chose one which appeared to be the most promising for further in-depth analysis. The molecular docking studies and quantitative quantumchemical calculations were performed to understand the mechanism of the biological interactions.

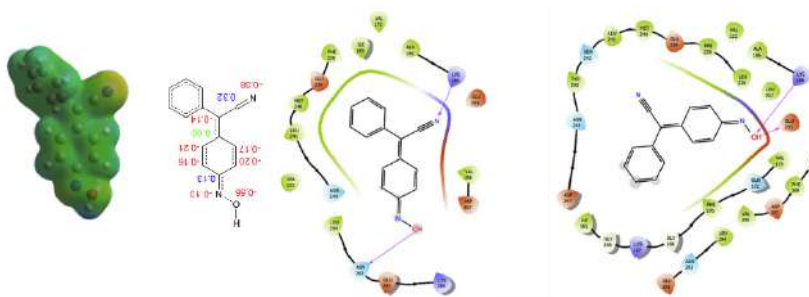


Figure Presentation of electrostatic potential, natural atomic charges, and molecular docking into protein kinase DYRK1A.

Notably, in the anticancer tests on T24 and UMUC3 models applying the FDA approved sunitinib and erdafitinib a synergistic interaction between selected quinone methide oximes and anticancer drugs was observed.

The financial support NCN 2019/33/B/NZ7/01608 and computer facilities PLGrid 2023/016326 are gratefully acknowledged.



Synteza i ocena aktywności przeciwnowotworowej nowych pochodnych 2-(cykloheksyloamino)tiazol-4(5H)-onu, selektywnych inhibitorów dehydrogenazy 11 β -hydroksysteroidowej typu 1

Szymon Baumgart¹, Daria Kupczyk², Anita Płazińska³, Aneta Archęła³, Klaudia Kowalczyk³,
Monika Przybysz¹, Renata Studzińska¹

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Wydział Farmaceutyczny,
Katedra Chemii Organicznej, Jurasza 2, 85–089 Bydgoszcz, Polska

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Collegium Medicum w Bydgoszczy, Wydział Lekarski,
Katedra Biologii i Biochemii Medycznej, Katedra Biologii i Biochemii Medycznej,
ul. Karłowicza 24, Bydgoszcz, Polska

³Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Wydział Farmaceutyczny, Zakład Biofarmacji,
Chodźki 4a, 20-093 Lublin, Polska
e-mail: sz.baumgart@cm.umk.pl

Według Europejskiego Systemu Informacji o Raku w 2022 roku w 27 krajach Unii Europejskiej zdiagnozowano blisko 2,7 miliona przypadków wystąpienia nowotworów złośliwych [1]. Obecnie współczesna medycyna dysponuje licznymi terapiami leczenia raka takimi jak: chemioterapia, radioterapia, chirurgia onkologiczna, terapia celowana, terapia hormonalna, czy odnosząca w ostatnich latach ogromne sukcesy terapeutyczne – immuno-onkologia. Jednak w przypadku każdej z wymienionych powyżej terapii pojawiają się ograniczenia dotyczące możliwości ich zastosowania lub w trakcie terapii pojawiają się takie przeszkody jak na przykład miejscowa oporność na dany lek co powoduje, że terapia nie przynosi spodziewanych rezultatów. W związku z tym konieczne jest poszukiwanie nowych skuteczniejszych i bezpieczniejszych leków przeciwnowotworowych, które będzie można wykorzystać w monoterapii, jak i w skojarzeniu z innymi istniejącymi już terapiami. W ten cel idealnie wpasowują się związki będące selektywnymi inhibitorami dehydrogenazy 11 β -hydroksysteroidowej typu 1.

Dehydrogenaza 11 β -hydroksysteroidowa typu 1 (11 β -HSD1) jest enzymem katalizującym przemianę nieaktywnego biologicznie kortyzonu w aktywny biologicznie kortyzol [2]. Nadmierna ekspresja 11 β -HSD1 w mikrośrodowisku nowotworu prowadzi do miejscowego wzrostu poziomu kortyzolu i lokalnej immunosupresji, a tym samym sprzyja progresji choroby nowotworowej i tworzeniu się przerzutów [3]. Udowodniono, że farmakologiczne hamowanie dehydrogenazy 11 β -HSD1 w komórkach czerniaka prowadzi do zahamowania wzrostu nowotworu [3].

W zaprezentowanych badaniach przeprowadzono syntezę dziewięciu nowych pochodnych 2-aminotiazol-4(5H)-onuzawierających przy grupie aminowej podstawnik cykloheksylowy, różniących się podstawnikami przy C-5 pierścienia tiazolowego. Reakcję pomiędzy cykloheksylo-tiomocznikiem i odpowiednim 2-bromoestrem przeprowadzono w różnych warunkach, zależnie od użytego 2-bromoestru. Otrzymane pochodne przebadano pod kątem hamowania 11 β -HSD1. Większość badanych związków okazała się silnymi inhibitorami 11 β -HSD1 (związki w stężeniu 10 μ M hamują aktywność 11 β -HSD1 w zakresie 27 – 94%). Potencjał przeciwnowotworowy zsyntetyzowanych związków oceniono na pięciu liniach komórek nowotworowych z wykorzystaniem testu MTS. Otrzymane wyniki wykazały, że zastosowanie otrzymanych pochodnych spowodowało zmniejszenie żywołności wśród trzech linii komórek nowotworowych (MDA-MB-231, Caco-2 i SK-MEL-30).

1. ECIS. Dostępne online: https://ecis.jrc.ec.europa.eu/factsheets_2022.php data wejścia 01 luty 2024.
2. J.S. Scott, F.W. Goldberg, A.V. Turnbull, *J. Med. Chem.*, 57 (2014) 4466.
3. M.D. Taves, S. Otsuka, i wsp., *J Clin Invest.* 2023, 133(18):e164599.



Nanocząstki metali szlachetnych modyfikowane niskocząsteczkowymi czynnikami kierującymi jako potencjalne nośniki leków przeciwnowotworowych

Bartosz Smereczyński

e-mail: b.smereczyns@student.uw.edu.pl

Współcześnie nowotwory stanowią coraz większy problem społeczny. Pomimo ogromnego postępu w medycynie, istnieje ciągła potrzeba poszukiwania nowych dróg terapii, które nie powodowałyby znacznych efektów ubocznych. Odpowiedzią na ten problem jest zastosowanie precyzyjnych nośników, które dostarczałyby leki tylko do komórek nowotworowych, z pominięciem komórek zdrowych. Szczególnie interesujące w tym kontekście są układy bazujące na metalicznym rdzeniu, które posiadają szereg unikalnych właściwości optycznych i magnetycznych, pozwalających budować złożone platformy terapeutyczno-diagnostyczne. Funkcjonalizacja ich powierzchni za pomocą odpowiednich związków organicznych zapewnia im wysoką biokompatybilność i niską toksyczność¹.

W celu zwiększenia selektywności w dostarczaniu leków przez powyższe układy, stosuje się szeroką gamę związków, które nakierowują (z ang. „targetują”) nanocząstki na komórki nowotworowe, z pominięciem komórek zdrowych. Czynniki nakierowujące wykorzystują zmiany, które zaszły w strukturze komórek nowotworowych, ze szczególnym uwzględnieniem zmian w obrębie ich błon komórkowych.

Celem niniejszych badań była synteza nanocząstek ze złotym rdzeniem o średnicy ~2 nm, których powierzchnię sfunkcjonalizowano biokompatybilnym glutationem. Otrzymany w ten sposób układ wyjściowy przekształcono w dwa oddzielne systemy dostarczania leków, zawierające dwa różne ligandy nakierowujące. Dla pierwszego układu ligandem tym był kwas foliowy, a dla drugiego kwas anyżowy. Stworzono również układy, które oprócz czynnika nakierowującego zawierały lek przeciwnowotworowy - doksorubicynę, przyłączoną wiązaniem hydrazonowym. Powodem wyboru powyższych związków kierujących był fakt, że komórki nowotworowe wykazują nadekspresję receptora kwasu foliowego (FOLR) oraz receptora sigma-1 (σ -1), zdolnego do interakcji z kwasem anyżowym. Doksorubicyna natomiast jest szeroko stosowanym lekiem w terapiach antynowotworowych. Wiązanie hydrazonowe jest wrażliwe na niskie pH, co umożliwi jego degradację i uwolnienie leku w kwasowym środowisku komórek nowotworowych, jak również w obrębie lizosomów.

W celu weryfikacji, czy uzyskane układy posiadały pożądaną rozmiar, kształt oraz czy przyłączenie ligandów z substancją aktywną przebiegło z należytą wydajnością, przeprowadzono szereg badań fizykochemicznych. Składały się na nie spektroskopia UV-VIS, spektroskopia w podczerwieni (IR), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), oraz chromatografia cienkowarstwowa (TLC).

W celu potwierdzenia funkcjonalności otrzymanych połączeń ligandów i nanocząstek, przeprowadzono proces uwalniania doksorubicyny w kwasowym środowisku po degradacji wiązania hydrazonowego. Symulacja ta została przeprowadzona *in vitro*, bez wykorzystania żywych komórek. Wydajność procesu uwalniania zbadano z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS.

W dalszej kolejności przeprowadzono badania biologiczne w postaci szeregu testów *in vitro* na komórkach nowotworowych tak zwierzęcych, jak i ludzkich. Miało to na celu zbadanie efektywności wnikania oraz cytotoksyczności uzyskanych układów nanocząstek.

Na chwilę obecną powyższe badania, tak fizykochemiczne jak i biologiczne, są kontynuowane w celu optymalizacji uzyskanych układów. Niemniej jednak można stwierdzić, że wstępne wyniki są satysfakcjonujące.

Podziękowanie: Autor chciałby złożyć serdeczne podziękowania dr hab. Michałowi Wójcikowi (Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii) za pomoc w pracy naukowej i cenne wskazówki merytoryczne.

1. M. J. Mitchell et al., *Nature Reviews Drug Discovery*, 2021, 20, 101-124.
2. B. Smereczyński, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, 2024.



Nowe fosfonowe i boronowe inhibitory tyrozynazy.

J. Jelonek¹, M. Jewgiński¹, T. Olszewski², R. Latajka^{1*}

¹ Katedra Chemii Bioorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wroclaw, Polska;

² Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wroclaw, Polska;
e-mail: *e-mail: rafal.latajka@pwr.edu.pl

Tyrozynaza (EC 1.14.18.1) jest miedziozależnym białkiem typu III z dwoma jonami miedzi w miejscu aktywnym. Enzym ten katalizuje hydroksylację monofenoli do o-difenoli (aktywność monofenolazy), a następnie utlenianie o-difenoli do odpowiednich o-chinonów (aktywność difenolazy). Gdy substratem jest L-tyrozyna, produktem reakcji katalizowanej przez tyrozynazę jest dopachinon, który następnie przekształca się w melaniny [1]. Melaniny to rodzina pigmentów znanych ze swojej zdolności do ochrony skóry ssaków przed uszkodzeniami powodowanymi przez promieniowanie ultrafioletowe (UV). Melanina pochłania światło słoneczne UV i usuwa reaktywne formy tlenu (ROS). [2]. Nadczynność tyrozynazy prowadzi do nadprodukcji melaniny, która gromadzi się w skórze, powodując wiele schorzeń dermatologicznych. Do problemów związanych z przebarwieniami zaliczają się piegi, melasma, melanodermia pozapalna, plamy starcze i czerniak [3]. Ponadto występuje wiele zaburzeń w szlaku biosyntezy melaniny związane z niektórymi chorobami neurodegeneracyjnymi, takimi jak choroba Alzheimera, a także choroby Parkinsona i Huntingtona [5]. W związku z tym, że aktywność tyrozynazy jest limitowana dostępnością jej substratów do katalitycznie krytycznych jonów Cu^{2+} , postanowiliśmy ocenić aktywność inhibitorów grupy związków fosfonowych oraz boronowych. Nasze nadzieje związane z ich aktywnością względem tyrozynazy wynikają z ich zdolności do oddziaływania z dwówartościowymi kationami.

1. X. Lai, H.J. Wichers, M. Soler-Lopez, B.W. Dijkstra, Structure and Function of Human Tyrosinase and Tyrosinase-Related Proteins, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 47–55.
2. P. Pongkai, T. Saisavoey, P. Sangtanoo, P. Sangvanich, A. Karnchanat, Aphichart, Effects of protein hydrolysate from chicken feather meal on tyrosinase activity and melanin formation in B16F10 murine melanoma cells, *Food Sci. Biotechnol.* 26 (2018) 1199-1208.
3. H. Hridya, A. Amrita, S. Mohan, M. Gopalakrishnan, T. K. Dakshinamurthy, G.P. Doss, R. Siva, Functionality study of santalin as tyrosinase inhibitor: A potential depigmentation agent, *Int. J. Biol. Macromol.* 86 (2016) 383–389.
4. T. Pillaiyar, M. Manickam, V. Namasivayam, Skin whitening agents: medicinal chemistry perspective of tyrosinase inhibitors, *J. Enzym. Inhib. Med. Ch.* 32 (2017) 403-425.
5. T. Pillaiyar, M. Manickamb, S.-H. Jung, Recent development of signaling pathways inhibitors of melanogenesis, *Cellular Signalling* 40 (2017) 99-115.



Znaczenie procesu estryfikacji substancji czynnych w opracowaniu nowych produktów leczniczych NLPZ

Katarzyna Częścik-Ganita^{1,2}, Tomasz Han¹, Lucjan Jerzykiewicz²

¹Centrum Badawczo-Rozwojowe Novasome, ul. Olsztyńska 5, 51-423 Wrocław,

²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: katarzyna.czescik-ganita@uwr.edu.pl

Produkty lecznicze zawierające substancje czynne z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych są jednymi z najczęściej stosowanych produktów leczniczych przez pacjentów. Ze względu na występowanie u części z tych substancji grup karboksylowych i hydroksylowych podatne są one na zachodzenie reakcji ich estryfikacji z innymi składnikami formulacji leku. Pojawienie się tego zjawiska jest bardzo prawdopodobne w przypadku formy leku jaką są kapsułki miękkie, ze względu na specyfikę stosowanych w nich substancji pomocniczych jak m.in. glikol polietylenowy. Bardzo ważnym zagadnieniem jest zrozumienie w jaki sposób obecność estrów NLPZ wpływa na bezpieczeństwo stosowania produktu leczniczego. Kluczowym obszarem badań estrów NLPZ jest określenie m.in. ich rodzaju, warunków powstawania, polidispersyjności w przypadku estrów pochodzących od glikolu polietylenowego. W celu określenia powyższych niezbędne jest poddanie składników formulacji leków działaniu różnych warunków środowiskowych jak m.in. temperatura, wilgotność, pH itp. Technika chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas a także z detekcją UV-Vis jest bardzo dobrym narzędziem pozwalającym na badania jakościowe i ilościowe powstałych estrów NLPZ. Badania estrów NLPZ muszą dotyczyć także określenia biodostępności w porównaniu do samej substancji czynnej. Metodą badawczą pozwalającą na symulacje zachowania substancji w układzie pokarmowym człowieka jest zastosowanie przepływowego aparatu do badania uwalniania. Ze względu na ciągły przepływ medium donorowego pozwala on na odwzorowanie przepływu płynów w żołądku i jelicie pacjenta. Ponadto możliwe jest zastosowanie mediów akceptorowych symulujących skład płynów układu pokarmowego zarówno w warunkach na czczo jak i po posiłku. Celem prezentacji jest omówienie potencjalnych kierunków reakcji estryfikacji NLPZ prowadzących do powstawania różnego rodzaju estrów a także badania biodostępności *in vitro* estrów NLPZ w porównaniu do substancji czynnej na przykładzie ibuprofenu i ketoprofenu.

Podziękowanie: Badania realizowane w ramach projektu „Doktorat wdrożeniowy” (DWD/6/0317/2022) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

1. M. Dousa et al., Journal of Chromatographic Science 2017, 56, No.8, 790-797 Estrification of Ibuprofen In Soft Gelatin Capsules Formulations -Identification, Synthesis and Liquid Chromatography Separation of the Degradation Products
2. F.F.Farias et al., Pharmazie 2021, 76, 138-144 Forced degradation study and characterization of main impurities of ibuprofen soft gelatin capsules by LC-MS-QTOF



Synteza nowych pochodnych analogu ryfampicyny z wykorzystaniem reakcji N-alkilowania

Klaudia Jaworska^{1,2*}, Krystian Pyta¹, Wojciech Schilf³, Piotr Przybylski^{1**}

Afiliacja: ¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska

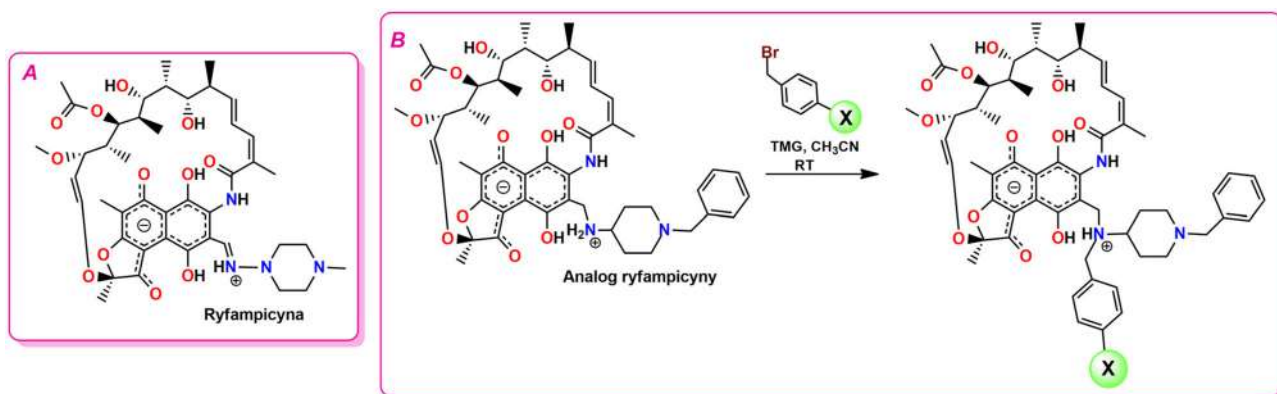
²Naukowe Koło Chemików Wydziału Chemii UAM

³Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Marcina Kasprzaka 44-52,
01-224 Warszawa, Polska

e-mail: klajaw2@st.amu.edu.pl*, piotr.przybylski@amu.edu.pl**

Ryfampicyna (Rys. 1. A) jest przykładem półsyntetycznego antybiotyku ansamakrolidowego o charakterystycznej strukturze, zbudowanej z uchwytu ansa i rdzenia aromatycznego. Taki układ określa się mianem „molekularnego kosza”. Tego rodzaju budowa przyczynia się do hamowania procesu transkrypcji u bakterii [1]. Kluczowym zjawiskiem, jakie zaobserwowano w tego typu antybiotyków, odpowiedzialnym za aktywność przeciwbakteryjną jest zwitterjonizacja w rozpuszczalnikach protocznych. Protonowany zasadowy podstawnik przy C(3) tego makrolidu jest zaangażowany w międzycząsteczkowe wiązania wodorowe z kluczowym aminokwasem E445 w podjednostce β bakteryjnej polimerazy RNA [2].

W celu poszerzenia grupy półsyntetycznych ryfamycyn przeprowadzono reakcje N-alkilowania na znanej z literatury aminowej pochodnej ryfamycyny (Rys. 1. B). Zastosowany aminowy analog ryfamycyny wykazuje dobrą aktywność przeciwbakteryjną, w szczególności wobec szczepu *M. tuberculosis H37Rv*, z minimalnym stężeniem hamującym (MIC) wynoszącym 0.005 $\mu\text{g}/\text{ml}$ [3]. Podstawienie atomu azotu może jednak stworzyć szansę lepszej stabilizacji antybiotyku w bakteryjnych polimerazach i przyczynić się do poprawy aktywności przeciwbakteryjnej w porównaniu do ryfampicyny.



Rys. 1. Po lewej stronie wzór strukturalny ryfampicyny, po prawej stronie ogólny schemat przeprowadzonych reakcji.

1. K. Pyta, A. Janas, M. Szukowska, P. Pecyna, M. Jaworska, M. Gajecka, F. Bartl, P. Przybylski, *Eur. J. Med. Chem.*, 2019, 167, 96-104
2. K. Pyta, A. Janas, N. Skrzypczak, W. Schilf, B. Wicher, M. Gdaniec, F. Bartl, P. Przybylski, *ACS Infect. Dis.*, 2019, 5, 1754-1763
3. K. Pyta, K. Klich, J. Domagalska, P. Przybylski, *Eur. J. Med. Chem.*, 2014, 84, 651-676

Sekcja 04

Chemia fizyczna, strukturalna, fizykochemia zjawisk powierzchniowych





Recent advances in quantum crystallography and its applications

Krzysztof Woźniak

*University of Warsaw, Poland
e-mail: kwozniak@chem.uw.edu.pl*

Quantum Crystallography (QCr) uses various types of aspherical atomic electron densities (consequently aspheric atomic scattering factors) in the refinement of the structures of crystals and their quantitative electron densities against X-ray diffraction data. The main methods of QCr are: the refinement of multipole model of quantitative electron density distributions, the refinement of experimental wave functions and the refinement of the crystal structures using the Hirshfeld atom method (HAR). All these QCr methods provide better refinement results than the commonly used routine crystallographic methods based on spherical atomic electron densities (IAM).

In this presentation, we will present our recent advances in QCr and its applications. This includes results of studies of phase transitions in minerals such as Calcite and Natrochalcite and applications of Pair Distribution Function to study polymorphic forms of ice.

An important biomineral, Calcite (CaCO_3), is one of the primary carriers of carbon in geochemical reservoirs. Carbonate rocks serve as hosts to various natural resources, including ores, oil, and gas, and are transported deep into the deep mantle at subduction zones. We traced a reversible phase transformation of Calcite-I to Calcite-II, from $R\bar{3}c$ to $P2_1/c$ symmetry at pressure ranging from 0.85 GPa to 2.07 GPa. The reversible phase transition takes place at ca. 1.5 GPa. It involves twinning of crystals into two domains. The decrease of pressure removes twinning in all crystals which regained the quality suitable for multipole modelling. Will present detailed changes of electron density at atoms under pressure.

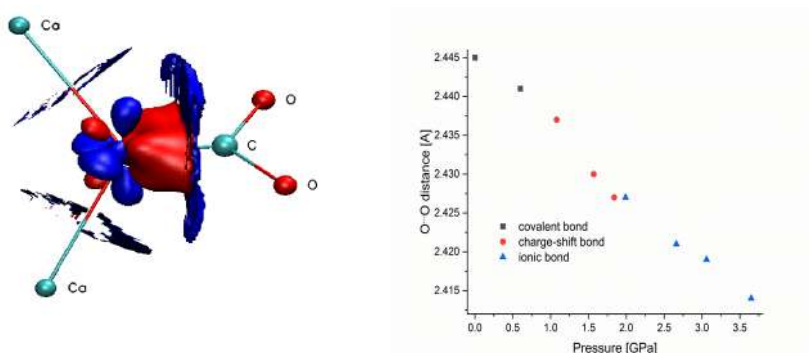


Fig. 1. Difference in electron densities at Oxygen atom in Calcite (left) and the O-H...O distance vs. pressure for H-bonding in Natrochalcite (right)

Natrochalcite is rare mineral possessing H_3O_2^- units forming one of the shortest hydrogen bond (HB) reported so far in inorganic compounds. High pressure conditions can lead to the formation of an extremely short single-well HB in natrochalcite and to the phase transition connected with symmetry lowering above 2 GPa. It crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$ and it has usually emerald green colour. Natrochalcite gained ground in recent years as an anode material for lithium – ion batteries used in powering consumer electronics and vehicles. In this contribution, we will present details of changes of H-bonding in this mineral as a function of pressure as well as analyse variation of electronic parameters. Finally will present incredible structure of Ice VII obtained using Pair Distribution Function.

Acknowledgements KW acknowledges a financial support within the Polish National Science Centre (NCN) OPUS17 grant - decision DEC-2019/33/ B/ST10/02671



Trójwymiarowa dyfrakcja elektronów - metoda pełna potencjału

Paulina Maria Dominiak

*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski.
e-mail: pdomin@chem.uw.edu.pl.*

Trójwymiarowa dyfrakcja elektronów (3DED, microED) umożliwia określenie struktury cząsteczek w rozdzielczości atomowej w oparciu o kryształy mniejsze niż 1 μm . 3DED to nowa metoda, oferująca unikalne możliwości^{1,2} w porównaniu z dyfrakcją rentgenowską (XRD), dyfrakcją neutronów i kriogeniczną mikroskopią elektronową pojedynczych cząstek (cryoEM). Dzięki niej wyznaczono struktury atomowe różnorodnych substancji chemicznych i biologicznych, w tym: cząsteczek organicznych i nieorganicznych, farmaceutyków, produktów naturalnych, pigmentów, struktur metaloorganicznych, zeolitów, półprzewodników, minerałów (często w stałych matrycach), białek, białek błonowych (często wciąż w mezofazach lipidowych), kompleksów białek z ligandami, nanokryształów białek ze źródeł naturalnych, kwasów nukleinowych i peptydów. Warto zauważyć, że 3DED wymaga do pomiaru bardzo małych ilości próbek.

Analiza danych 3DED wciąż jednak stwarza szereg wyzwań. Jednym z nich jest możliwość uwzględnienia w analizie efektu oddziaływań pomiędzy atomami w cząsteczkach i kryształach. Ta część analizy struktury krystalicznej należy do obszaru krystalografii kwantowej (QCr). Metody QCr są stosowane od wielu lat w krystalografii rentgenowskiej. Wprowadzono między innymi asferyczne atomowe czynniki rozpraszania, zastępując konwencjonalny model rozpraszania oparty na sferycznych niezależnych atomach (IAM). Również w krystalografii elektronowej skupiającej się na małych cząsteczkach przetestowano niedawno podejście asferyczne zwane TAAM,³⁻⁶ oparte na multipolowym modelu gęstości elektronowej i banku danych MATTS, z obiecującymi wynikami. Rozpraszanie elektronów jest znacznie bardziej wrażliwe na skutki redystrybucji gęstości elektronów pomiędzy atomami niż promieniowanie rentgenowskie. Dzieje się tak, ponieważ elektrony oddziałują z potencjałem elektrostatycznym próbki, który zależy od delikatnej równowagi pomiędzy ładunkiem ujemnym gęstości elektronowej a ładunkiem dodatnim jąder, w przeciwieństwie do promieni rentgenowskich oddziałujących jedynie z gęstością elektronową. Tę wrażliwość należy uwzględnić w analizie danych 3DED i jednocześnie można wykorzystać do uzyskania pogłębionej informacji o potencjale elektrostatycznym próbki.

Podczas wykładu przedstawię metodę 3DED oraz pokażę przykłady zastosowań w chemii i biologii, w tym nasze własne osiągnięcia w kierunku poznania pełnego potencjału eksperymentów 3DED.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków NCN, grant nr 2020/39/I/ST4/02904 oraz grantu IDUB Uniwersytetu Warszawskiego BOB-IDUB-622-20/2021 („Infrastruktura do kriomikroskopii i rdzenia dyfrakcyjnego elektronów”).

1. Gemmi M, Mugnaioli E, Gorelik TE, Kolb U, Palatinus L, Boullay P, Hovmöller S, Abrahams JP, 2019, ACS Cent Sci, 5, 1315-1329, <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00394>
2. Haymaker A, Nannenga BL, 2024, 84, 102741, <https://doi.org/10.1016/j.sbi.2023.102741>
3. Jha KK, Gruza B, Kumar P, Chodkiewicz ML, Dominiak PM, 2020, Acta Crystallogr B, 76, 296-306, <https://doi.org/10.1107/S2052520620002917>
4. Gruza B, Chodkiewicz ML, Krzeszczakowska J, Dominiak PM, 2020, Acta Crystallogr A, 76, 92-109, <https://doi.org/10.1107/S2053273319015304>
5. Olech B, Brázda P, Palatinus L, Dominiak PM, 2024, IUCrJ, 11, 309-324, <https://doi.org/10.1107/S2052252524001763>
6. Kulik M, Chodkiewicz ML, Dominiak PM, 2022, Acta Crystallogr D, 78, 1010-1020, <https://doi.org/10.1107/S2059798322005836>



Did life begin in a crystal? Dehydration and polymerization in nucleotide crystals.

Katarzyna Ślepokura¹, Judit E. Šponer², Aleš Kovařík², Roman Matyášek², Wojciech Dudziak¹

¹University of Wrocław, Faculty of Chemistry, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Poland.

²Institute of Biophysics of the Czech Academy of Sciences, Královopolská 135, 61200 Brno, Czech Republic.
e-mail: katarzyna.slepokura@uwr.edu.pl

As assumed by the RNA world hypothesis, life on Earth began with RNA molecules. Thus, ribonucleotides may have been the first building blocks of the structures of life. Effective selection, concentration and further non-enzymatic polymerization were facilitated by the supramolecular ordering of nucleotide units, including crystallization.^{1,2} Some nucleotides polymerize exclusively under dry conditions³ and it is believed that the structure of the crystals formed upon drying the solutions plays a decisive role in this process.

More than 90% of nucleotides deposited in the Cambridge Structural Database (CSD) are hydrates, so heating them results in dehydration. Since some dehydrations are SC-to-SC processes, detailed structural investigations (using SC XRD and VT PXRD) have been performed, and new crystal forms, new architectures, new structural motifs, new conformations, and new supramolecular behaviours were recorded, that had never been obtained in solution-crystallizations. Selected examples (Fig. 1) will be presented during the lecture. The polymerization efficiency of individual crystal forms in the light of their crystal structures will be discussed.

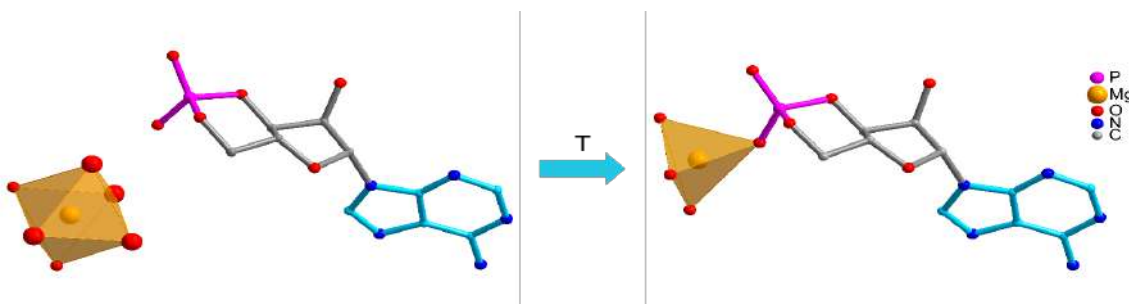


Fig. 1. Structural description of $\text{Mg}(\text{cAMP})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{cAMP})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydration.

Acknowledgements: Research project partly supported by program „Excellence initiative – research university” for years 2020-2026 for University of Wrocław (grant no. BPIDUB. 4610.222.2022), and performed partly under a cooperation agreement between Rigaku Polska Sp. z o.o. and University of Wrocław (agreement No. 1/2021).

1. M. Nakata, G. Zanchetta, B.D. Chapman, C.D. Jones, J.O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N.A. Clark, *Science* 2007, 318, 1276.
2. J.E. Šponer, J. Šponer, J. Výravský, R. Matyášek, A. Kovařík, W. Dudziak, K. Ślepokura, *iScience* 2023, 26, 107600.
3. M. Morasch, C.B. Mast, J.K. Langer, P. Schilcher, D. Braun, *ChemBioChem*, 2014, 15, 879.



Inclusion complexes of different cyclodextrins with pharmacologically active compounds

Magdalena Małecka

*Department of Physical Chemistry, University of Lodz, Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland,
e-mail: magdalena.malecka@chemia.uni.lodz.pl*

For over 130 years, cyclodextrins have offered new horizons to scientists and industries with a wide range of available modifications in different disciplines including pharmacy, food industry, cosmetology, and biotechnology. The main reason for the great interest in cyclodextrins was their tendency to form inclusion complexes with diverse molecules. In the pharmaceutical industry that inclusion of the guest active compound in a host cyclodextrin molecule results in new physiochemical properties, stability, solubility, and also better therapeutic efficiency.

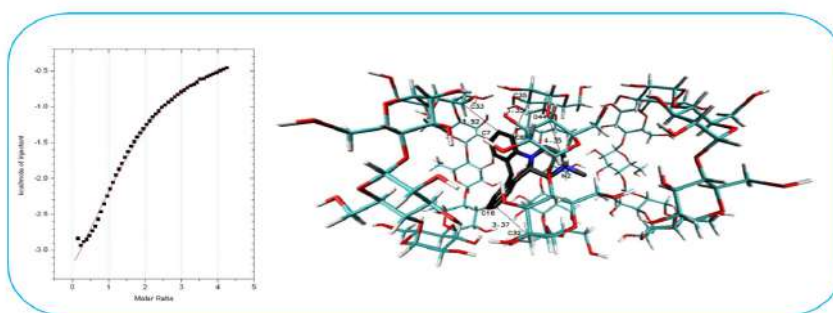


Fig. 1. The example of the integrated heat of the interaction between cyclodextrin and the guest molecule (on the left) and the structure of the host-guest inclusion complex obtained from molecular docking studies.

Therefore, here we present the different inclusion complexes with pharmacological active compounds such as mianserin [1], ezetimibe [2], cilostazol [3], *para*-aminobenzoic acid, and nicotinic acid [4]. The formation of the complex was confirmed by Isothermal Titration Calorimetry (ITC), ¹H-NMR, FT-IR spectroscopy, powder XRD and monocrystal XRD as well as some Molecular Docking and DFT studies were included.

Acknowledgements Authors would like to thank Wroclaw Centre for providing access to HPC machines.

1. S. Belica-Pacha, M. Małecka, M. Daško, K. Miłowska, M. Bryszewska, G. Budryn, J. Oracz, B. Pałecz, *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 9419
2. M. Biernacka, T. Ilyich, I. Zavodnik, B. Pałecz, A. Stępnik, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 455
3. M. Hoelm, N. Chowdhury, S. Biswas, A. Bagchi, M. Małecka - private communication
4. P. Czapnik, A. Buczkowski, A. Stępnik, A. Zawisza, M. Małecka *J. Mol. Struct.* - submitted



Struktura a aktywność przeciwbakteryjna związków heteocyklicznych

Małgorzata Szczesio^a, Katarzyna Gobis^b, Izabela Korona-Główniak^c

^a*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

^b*Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny,
ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk*

³*Instytut Mikrobiologii Farmaceutycznej Uniwersytetu Medycznego w Lublinie,
ul. Chodźki 1, Lublin*

Coraz częściej występująca lekooporność szczepów *Mycobacterium tuberculosis* wobec stosowanych leków przeciwgruźliczych spowodowała wzrost zainteresowania poszukiwaniem nowych związków tuberkulostatycznych. Na skutek uodparnia się prątków gruźlicy na stosowane leki obserwowane są jej odmiany m.in. gruźlicy wielolekoopornej. Istotnym elementem wydaje się być selektywność działania przeciwbakteryjnego badanych związków. Zostały wybrane dwie grupy związków do analizy struktura - aktywność.

Amidrazony i ich pochodne wykazują szerokie spektrum działania biologicznego, np. przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwmalaryczne, przeciwwirusowe, przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwdrgawkowe [1-3]. W naszych badaniach wskazywaliśmy, że planarność cząsteczek może być konieczna dla wystąpienia tuberkulostatycznej aktywności [1]. Pochodne amidrazonowe charakteryzują się dużą różnorodnością konformacyjną. Jednym z powodów tak dużej różnorodności jest możliwość tworzenia tautomerii.

Benzimidazol to grupa występująca w strukturze wielu związków biologicznie czynnych. Jego pochodne wykazują szerokie spektrum działania biologicznego: przeciwbakteryjne (w tym gruźlicze) działanie przeciwgrzybicze, przeciwwirusowe, przeciwpasożytnicze lub przeciwzapalne [4].

1. Foks, H., Mieczkowska, J., Janowiec, M., Zwolska, Z. & Andrzejczak, Z. (2002). Chem. Heterocycl. Comp. 38, 810.
2. Foks, H., Trapkowska, I., Janowiec, M., Zwolska, Z. & Augustynowicz-Kopec, E. (2004). Chem. Heterocycl. Comp. 40, 1185.
3. Orlewska, C., Foks, H., Janowiec, M. & Zwolska-Kwiek, Z. (1995). Pharmazie 50, 565.
4. Olczak, A., Pawlak, T., Kałużńska, S., Gobis, K., Korona-Główniak, I., Suśniak, K., Zaborowski, M., Szczesio, M. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(4), 3319



Zastosowanie metod rentgenograficznych w badaniach polimorfizmu preparatów farmaceutycznych

Lucjan Jerzykiewicz

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: lucjan.jerzykiewicz@uwr.edu.pl

Polimorfizm (wielopostaciowość krystaliczna substancji) jest obserwowany w dużej grupie związków chemicznych i związany jest z tym że dana substancja może występować w ciele stałym w różnych formach krystalicznych. Ponieważ rodzaj formy krystalicznej wpływa m. in. na przyswajalność leku, zagadnienia związane ze zjawiskiem polimorfizmu stanowią istotny element badań substancji farmaceutycznych.



W trakcie wykładu zostaną omówione następujące problemy:

- Czy zawsze składniki leków mogą występować w różnych formach polimorficznych?
- Dlaczego niektóre polimorfy aktywnych składników farmaceutycznych są tak trudne do otrzymania?
- Które elementy budowy związku chemicznego i warunki otrzymywania wpływają na tworzenie się konkretnej odmiany polimorficznej aktywnych składników farmaceutycznych?
- Jaki jest wpływ polimorfizmu na właściwości leku?
- Czy zanieczyszczenia mają wpływ na stabilność określonych form polimorficznych aktywnych składników farmaceutycznych?
- Na którym etapie opracowania gotowych preparatów farmaceutycznych należy uwzględnić badań polimorfizm aktywnych składników farmaceutycznych?
- W jaki sposób zmiana warunków przetwarzania i przechowywania produktów leczniczych może wpływać na przemiany polimorficzne?
- Jakie metody badawcze można zastosować w analizie polimorfów?
- Czy za pomocą metod rentgenowskich można jednoznacznie wykryć wszystkie odmiany polimorficzne badanych składników leków?
- Jakie są prawne i patentowe aspekty charakterystyki fizykochemicznej odmian polimorficznych?

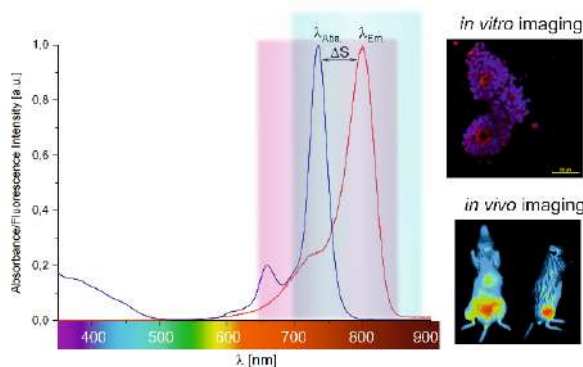


Pochodne bakteriochloryn i ftalocyjanin do jednoczesnego obrazowania fluorescencyjnego i terapii fotodynamicznej nowotworów

Janusz M. Dąbrowski, Paweł Repetowski, Marta Warszyńska

¹Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, 30-387 Kraków, Poland
e-mail: jdabrows@chemia.uj.edu.pl

Terapia fotodynamiczna (PDT) to metoda leczenia nowotworów oraz innych schorzeń, takich jak zmiany o podłożu infekcyjnym i zwyrodnieniowym. PDT wykorzystuje kombinację fotosensybilizatora (PS), światła i tlenu (O_2) do generowania reaktywnych form tlenu (ROS).¹ Nasze badania koncentrują się na właściwościach fotochemicznych nanoenkapsulowanych fotosensybilizatorów porfiryńowych² i ftalocyjaninowych,³ do leczenia nowotworów i infekcji bakteryjnych. W niniejszej pracy przedstawiamy nowe pochodne ftalocyjanin i porfiryń, zaprojektowane tak, aby mogły być stosowane zarówno jako leki do PDT, jak i jako środki do obrazowania optycznego. Z biblioteki zsyntetyzowanych związków szczególną uwagę zwracają ftalocyjaniny zawierające grupy tert-butylosulfonylowe i jony metali ($ZnSO_2tBu$ i $PtSO_2tBu$), a także sulfonamidowa pochodna bakteriochloryny (F_4BMet). W celu zwiększenia biodostępności badanych związków *in vitro* i *in vivo*, zamknięto je w micelach polimerowych, co zmodyfikowało ich biodostępność, zmniejszyło cytotoksyczność w ciemności oraz poprawiło efekt fotodynamiczny.



Rys. 1. Elektronowe widma absorpcji i fluorescencji wybranej ftalocyjaniny w zakresie oknie fototerapeutycznego i optycznego (po lewej); obrazowanie fluorescencyjne PS w organoidach i myszach BALB/c z guzem CT26 (po prawej).

Przeprowadzone badania wykazują skuteczność testowanych związków w generowaniu ROS. Ponadto, analizowane układy cechują się znaczną fluorescencją, co jest kluczowe dla ich zastosowania jako środków kontrastowych w obrazowaniu fluorescencyjnym w (np. $ZnSO_2tBu$: $\Phi_F=0,17$; F_4BMet : $\Phi_F=0,2$). Ich skuteczność jako potencjalnych fotosensybilizatorów i środków do bioobrazowania została potwierdzona przez eksperymenty obrazowania w czasie rzeczywistym oraz badania skuteczności terapeutycznej, przeprowadzone na modelach organoidów oraz myszy BALB/c z guzami CT26. F_4BMet zastosowany w terapii fotodynamicznej ukierunkowanej na mikrośrodowisko nowotworowe (C-PDT, DLI=24 h) z dawką światła $42 J/cm^2$ doprowadził do 30% długotrwałych wyleczeń. W przypadku ftalocyjanin, terapia fotodynamiczna ukierunkowana na naczynia krwionośne (V-PDT, DLI=15 min.) z dawką światła $90 J/cm^2$ spowodowała wyleczenie od 84% do 100% myszy.

Podziękowania: Praca powstała w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2020/37/B/NZ7/04157.

1. M. Warszyńska, P. Repetowski, J. M. Dąbrowski, Coord. Chem. Rev. 2023, 495, 215350.
2. B. Pucelik, L. G. Arnaut, G. Stochel, J. M. Dąbrowski, ACS Appl. Mater. Inter. 2016, 8, 22039-22055.
3. B. Pucelik, I. Gürol, F. Dumoulin, J. M. Dąbrowski, Eur. J. Med. Chem. 2016, 124, 284-298.



From unusual building blocks to responsive 2D systems at the air/water interface

Jan Paczesny

Institute of Physical Chemistry PAS, Living Materials group, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

The apparent ease with which self-assembly can construct complex structures from simple components spurs imagination for the futuristic modes of “autonomous” fabrication or manufacturing. Langmuir and Langmuir–Blodgett techniques combine essential bottom-up assembly approaches, namely, self-assembly and directed assembly, and are ideal for preparing well-ordered nanomaterials characterized by the required structure and desired properties. To expand the applicability of the methods, unusual building blocks (e.g., lacking apparent amphiphilicity) are being tested to study new functional materials and physicochemical rules guiding self-assembly. The 2D setup allows for a better understanding of the process than 3D systems.

In the first part of the talk, I will describe several examples of designed objects (molecules, polymers, and nanoparticles) that were pre-programmed by adjusting their structure to self-assembly at the air/water interface.

The dynamic nature of the compression of films at the air/water interface using the Langmuir trough is, by definition, non-equilibrium. However, we aim to add another layer of complexity by applying external stimuli other than mechanical compression, which affects the films. This further expands the applicability of Langmuir and Langmuir-Blodgett methods by introducing dynamic and out-of-equilibrium self-assembly approaches. In this part of the talk, I will describe our efforts to control nanoparticulate assemblies at the air/water interface using the electric and magnetic fields.

The research was financed by the National Science Centre, Poland, within OPUS Grant Number 2019/35/B/ST5/03229

R. Zbonikowski, M. Iwan, J. Paczesny, ACS Omega. 8, 23706–23719 (2023).

B. A. Grzybowski, K. Fitzner, J. Paczesny, S. Granick, Chem. Soc. Rev. 46, 5647–5678 (2017).

J. Paczesny, M. Wolska-Pietkiewicz, I. Binkiewicz, M. Janczuk-Richter, J. Colloid Interface Sci. 600, 784–793 (2021).

J. Paczesny et al., Soft Matter. 8, 5262–5272 (2012).



Sensybilizowane utlenianie peptydów i białek w warunkach beztlenowych – spojrzenie w głąb mechanizmu

Marta Ignasiak-Kciuk¹, Kamil Frąckowiak¹, Marta Grzechowiak², Mariusz Jaskólski^{1,2},
Michael J. Davies³, Bronisław Marciniak^{1,4}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, Polska, e-mail: ignasiak@amu.edu.pl

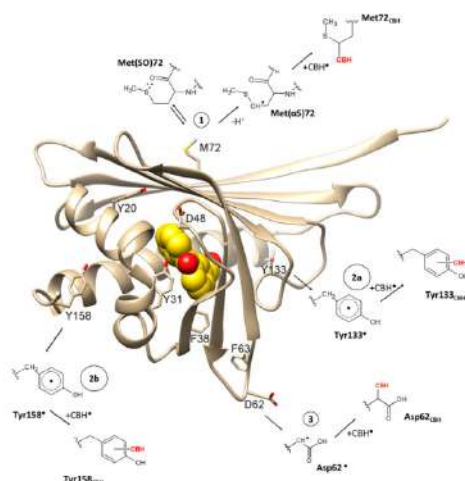
²Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, Poznań, Polska

³Wydział Nauk Biomedycznych, Instytut Panum, Uniwersytet Kopenhaski, Kopenhaga, Dania

⁴Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, Polska

Sensybilizowane utlenianie aminokwasów, peptydów i białek, w szczególności w obecności tlenu, prowadzące do takich produktów jak 2-oksohistydyna, DOPA, N-formylkynurenina czy sulfotlenek metioniny, jest przedmiotem badań od ponad stu lat. Modyfikacje anaerobowe są często pomijane w badaniach ze względu na założenie, że powstają one w mniejszej ilości. Niemniej mogą one powodować zmiany strukturalne wpływające na funkcjonowanie peptydów i białek. Dodatkowo należy podkreślić, że w wielu przypadkach wygaszanie wzbudzonego stanu trypletowego sensybilizatora w obecności powietrza zachodzi nie tylko poprzez tworzenie tlenu singletowego, ale także poprzez bezpośrednie oddziaływanie z wygaszaczem (Q, tutaj resztą aminokwasową).

W prezentowanych badaniach wykorzystano 3-karboksybenzofenon (3CB) jako sensybilizator o dobrze scharakteryzowanych właściwościach fotochemicznych i foto-fizycznych. ³(3CB)* wygaszany był z wykorzystaniem aminokwasów zawierających atom siarki lub pierścienie aromatyczne. Procesy



Rys. 1 Schemat sensybilizowanego utleniania białka MtN13 [1].

pierwotne i tworzone indywidualnie przejściowo przebadano wykorzystując laserową fotolizę błyskową, natomiast produkty trwale scharakteryzowano przy pomocy chromatografii i spektrometrii mas. Otrzymane produkty trwale podzielić można na trzy grupy: (i) kowalencyjne addukty CBH do reszt aminokwasowych, (ii) dimery, oraz (iii) pozostałe (w których zawarte są również produkty reakcji wtórnych). W ostatniej grupie związków znajduje się szczególnie interesujący produkt, a mianowicie Imid-CH₂-CBH, którego tworzenie jest procesem bardziej złożonym.

Uzyskane wyżej wyniki wykorzystano do charakterystyki wybranych białek naświetlanych w obecności 3CB. Wykorzystując różnorodne metody badawcze, a w niektórych wypadkach także struktury krystalograficzne wykazano, które reszty aminokwasowe są w szczególności podatne na utlenianie przez ³3CB*, a które, pomimo mniejszej reaktywności, mogą odgrywać kluczową rolę w tej reakcji (Rys. 1). Przedstawione mechanizmy utleniania białek są wynikiem zastosowania wielu metod badawczych, oraz ukazują, jak badania nad związkami modelowymi mogą wspomagać badania większych układów takich jak białka, dostarczając dodatkowo cennych informacji mechanistycznych.

1. M. Ignasiak-Kciuk, K. Nowicka-Bauer, M. Grzechowiak, I. Ravnsborg, K. Frąckowiak, O. N. Jensen, M. Jaskólski, B. Marciniak, FRBN 2023, 198, 27-43



Badanie wpływu substancji bioaktywnych na właściwości fizykochemiczne membran lipidowych z zastosowaniem monowarstw i dwuwarstw lipidowych

Paweł Wydro, Marzena Mach, Łukasz Płachta, Marcin Broniatowski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków.

Badania właściwości fizykochemicznych membran lipidowych stanowią niezwykle istotny obszar zainteresowań naukowców ze względu na fundamentalną rolę jaką struktury te pełnią w biologii komórki oraz ich potencjalne zastosowania w medycynie, farmacji i biotechnologii. Ponadto tego typu badania pozwalają znacznie lepiej zrozumieć mechanizmy funkcjonowania komórek oraz działanie substancji bioaktywnych, które mogą modulować właściwości membran lipidowych, co może mieć znaczący wpływ na ich funkcjonowanie i stabilność [1].

W naszych badaniach skoncentrowaliśmy się na analizie wpływu wybranych substancji bioaktywnych na właściwości fizykochemiczne membran lipidowych. W tym celu wykorzystaliśmy dwie techniki badawcze: monowarstwy Langmuira oraz liposomy. Monowarstwy Langmuira pozwoliły na precyzyjne kontrolowanie i obserwację zachowania pojedynczych warstw lipidowych pod wpływem substancji bioaktywnych. Analizowaliśmy zmiany w parametrach takich jak ciśnienie powierzchniowe, sztywność oraz stabilność monowarstw. Stwierdziliśmy, że dodatek bioaktywnych związków może znacząco zmieniać właściwości monowarstw lipidowych, co może mieć istotne implikacje w kontekście ich funkcji biologicznych. Liposomy, jako modelowe układy błon komórkowych, posłużyły do badania wpływu substancji bioaktywnych w bardziej złożonych układach membranowych. Przeprowadziliśmy analizę wielkości, dynamiki i struktury membran za pomocą technik takich jak dynamiczne rozpraszanie światła czy spektroskopia fluorescencyjna. Nasze wyniki wykazały, że substancje bioaktywne mogą prowadzić do zmian w przepuszczalności, elastyczności i organizacji dwuwarstwy lipidowej [2-4].

Uzyskane wyniki pozwoliły na identyfikację mechanizmów oddziaływania substancji bioaktywnych z lipidami, co przyczynia się do lepszego zrozumienia ich roli w modyfikacji membran biologicznych. Ponadto, analiza zmian w strukturze, organizacji molekularnej i dynamice membran lipidowych może dostarczyć cennych informacji dla rozwoju nowych terapii i leków, w których substancje bioaktywne odgrywają kluczową rolę.

Prezentowane wyniki badań mogą znaleźć zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i technologii, w tym w farmakologii, biotechnologii oraz nanomedycynie, otwierając nowe możliwości w zakresie projektowania i optymalizacji układów dostarczania leków oraz terapii celowanych.

1. A. Luchini, G. Vitiello, *Mimicking the Mammalian Plasma Membrane: An Overview of Lipid Membrane Models for Biophysical Studies*, Biomimetics 6 (2021) 3.
2. Ł. Płachta, M. Mach, M. Kowalska, P. Wydro, *The effect of trans-resveratrol on the physicochemical properties of lipid membranes with different cholesterol content*, BBA - Biomembranes 1866 (2024) 184212.
3. M. Mach, Ł. Płachta, P. Wydro, *Study of the correlation between the structure of selected triester of phosphatidylcholine and their impact on physicochemical properties of model mammalian membranes*, BBA - Biomembranes 1866 (2024) 184254.
4. M. Kowalska, M. Broniatowski, M. Mach, Ł. Płachta, P. Wydro, *The effect of the polyethylene glycol chain length of a lipopolymer (DSPE-PEG n) on the properties of DPPC monolayers and bilayers*, Journal of Molecular Liquids 335 (2021) 116529.



Adsorbenty polimerowe z dodatkiem modyfikowanej skrobi – preparatyka, charakterystyka fizykochemiczna i zastosowanie

Monika Wawrzkiwicz¹, Beata Podkościelna², Bogdan Tarasiuk²

¹Katedra Chemii Nieorganicznej, ²Katedra Chemii Polimerów, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin
e-mail: monika.wawrzkiwicz@mail.umcs.pl

Degradacja środowiska wodnego spowodowana wzmożonym rozwojem wielu dziecin przemysłu wymusza poszukiwanie nowych i tanich adsorbentów o zmniejszonej toksyczności, pochodzących z naturalnych i odnawialnych źródeł w celu usuwania generowanych zanieczyszczeń różnego typu. Skrobia jest bardzo interesującym biopolimerem, a możliwości jej wykorzystania w procesach sorpcyjnych stwarza bardzo ciekawa struktura wynikająca z obecności grup hydroksylowych. Niewątpliwymi zaletami stosowania skrobi jest jej bardzo szeroka dostępność, niska cena oraz hydrofilowy charakter. Tym, co ogranicza zastosowanie skrobi jest jej słaba odporność mechaniczna oraz częściowa rozpuszczalność w gorącej wodzie. Zastosowanie skrobi jako dodatku w syntezie mikrosfer polimerowych może znacząco poprawić wyżej wymienione właściwości i znacznie poszerzyć zakres potencjalnych zastosowań tego ciekawego biopolimeru [1].

Opracowano zatem nowe adsorbenty na bazie poli(dimetakrylanu glikolu etylenowego-co-octanu winylu) (EGDMA-VA) z dodatkiem niemodyfikowanej i modyfikowanej skrobi (St). W pierwszym etapie zaproponowano nową metodę modyfikacji skrobi przy użyciu tiomocznika (T) i diwodorofosforanu(V) potasu (P). Następnie funkcjonalizowaną skrobię wykorzystano do otrzymania żywic polimerowych. Adsorbenty zastosowano do usuwania substancji toksycznych, takich jak barwnik Basic Yellow 2 (BY2). Adsorbenty scharakteryzowano za pomocą analiz: ATR/FT-IR, XPS, DSC, SEM/EDX.

Przeprowadzono badania usuwania BY2 w funkcji czasu, początkowego stężenia barwnika, temperatury oraz obecności konkurujących elektrolitów i środków powierzchniowo czynnych. Badania kinetyczne analizowano przy użyciu modeli pseudo-pierwszego rzędu, pseudo-drugiego rzędu i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Dane równowagowe opisano za pomocą izoterm: Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Radushkevicha. Obliczono parametry termodynamiczne (ΔG° , ΔH° i ΔS°). Co ważne, mikrosfery modyfikowane skrobią zostały również poddane regeneracji.

1. K. Fang, L. Deng, J. Yin, T. Yang, J. Li, W. He, Inter. J. Biol. Macromol. 2022, 218, 909.



Adsorbenty na bazie hydroksyapatytu

Ewa Skwarek

*UMCS, Wydział Chemii, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie, 20-031 Lublin,
e-mail: ewa.skwarek@mail.umcs.pl*

Wykład przedstawia możliwości aplikacyjne ze szczególnym uwzględnieniem procesów adsorpcji, kompozytów na bazie hydroksyapatytu, którego głównym składnikiem jest fosforan wapnia. Hydroksyapatyt wyróżnia się wysoką stabilnością, reaktywnością, doskonałą zdolnością do adsorpcji, dużą powierzchnią, przystępną ceną, biodegradowalnością oraz posiada przyjazne dla środowiska metody syntezy. Kluczowym czynnikiem, który sprawia, że jest on niezwykle popularny w medycynie to biokompatybilność. Dlatego też, istnieją liczne doniesienia o jego możliwości wykorzystania jako nośnik leków, materiał na implanty kostne oraz pokrycia. Znajduje też zastosowanie w bioobrazowaniu, inżynierii tkankowej oraz w metodach separacji. W szczególności jego zdolności adsorpcyjne pozwalają na skuteczne usuwanie jonów metali, radionuklidów, związków organicznych, jak i nieorganicznych. Mimo licznych zalet, hydroksyapatyt odznacza się, jednakże słabą twardością, małą wytrzymałością na rozciąganie, a także trudnością w jego odzyskaniu z roztworów wodnych. Z uwagi na powyższe cechy opracowuje się liczne modyfikacje celem poprawy jego właściwości oraz poszerzenia horyzontu zastosowań. Praca ta podkreśla wszechstronność hydroksyapatytu w połączeniu z różnymi materiałami oraz wskazuje na jego mocne i słabe strony, a także na potencjał do dalszego rozwoju. Adsorpcja jest uważana za jedną z najbardziej skutecznych metod usuwania zanieczyszczeń w środowisku. Spośród innych metod wyróżnia się łatwością przeprowadzenia, niskim kosztem, wydajnością i uniwersalnością. W dzisiejszych czasach jest to istotna kwestia ze względu na rosnącą ilość zanieczyszczeń w środowisku. Wiele substancji lub jonów metali przedostaje się do ekosystemu z przemysłu, medycyny lub w wyniku wypadku. Niektóre z nich mogą być trujące i powodować choroby. W związku z tym istotne jest opracowanie procesów skutecznego oczyszczania z wykorzystaniem odpowiednich adsorbentów [1,2,3]. Modyfikacja hydroksyapatytu jest kluczowym obszarem badań, który przyczynił się do rozszerzenia jego potencjału aplikacyjnego. Poprzez ciągły rozwój i optymalizację procesów modyfikacji, naukowcy dążą do wyeliminowania ograniczeń, takich jak słaba wytrzymałość mechaniczna i trudności w oddzielaniu od roztworów. W rezultacie nowe formy modyfikowanego hydroksyapatytu znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach. W medycynie jako skuteczny system dostarczania leków i regeneracji tkanki kostnej, a także jako materiał pokrywający implanty. Ponadto ich unikalne właściwości adsorpcyjne czynią je cennymi narzędziami w usuwaniu zanieczyszczeń z roztworów i wykrywaniu substancji rakotwórczych. W dziedzinie katalizy, modyfikacje hydroksyapatytu otwierają drzwi do wydajnych reakcji chemicznych, przyczyniając się do zrównoważonego rozwoju procesów przemysłowych. Wraz z rozwojem badań nad modyfikacjami hydroksyapatytu, możemy spodziewać się nowych innowacyjnych podejść, które jeszcze bardziej poszerzą spektrum jego zastosowań. W połączeniu z dynamicznym postępem naukowym i technologicznym, modyfikacje hydroksyapatytu mogą potencjalnie przyczynić się do poprawy ludzkiego życia i zdrowia, a także do rozwoju nowych technologii o globalnym znaczeniu.

1. A. Biedrzycka et al., Adv. Colloid Interface Sci. 2021, 291, 102401
2. Y. Hartati et al., Sens. Bio-Sens. Res. 2022, 38(2), 100542
3. F. Lu, et al., Coord. Chem. Rev. 2018, 356, 147-164



Korelacje pomiędzy składem i strukturą fazy objętościowej a właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi kosmetyków przeznaczonych do higieny

Tomasz Wasilewski¹, Zofia Hordyjewicz-Baran²

¹Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom.

²Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.
e-mail: tomasz.wasilewski@urad.edu.pl

W pracy przedstawiono rezultaty badań, w trakcie których dla opracowanych modelowych kosmetyków do higieny, określano korelacje pomiędzy składem – i co za tym idzie – strukturą fazy objętościowej, a kluczowymi parametrami fizykochemicznymi oraz cechami związanymi z funkcjonalnością, bezpieczeństwem stosowania oraz ceną wsadu surowcowego. Poszczególne preparaty różniły się składem – analizowano wpływ zawartości podstawowych surfaktantów oraz wpływ zawartości chlorku sodu (stosowanego jako modyfikator lepkości). W badaniach przyjęto dwa założenia: 1) każdy z opracowanych kosmetyków będzie posiadał taką samą lepkość, z przedziału akceptowalnego przez odbiorców (konsekwencją takiej pragmatyki była zmienna zawartość chlorku sodu) lub 2) preparaty będą posiadać stały skład, a zmienną będzie jedynie zawartość chlorku sodu.

Na podstawie uzyskanych rezultatów wykazano m.in., że zwiększanie zawartości podstawowej substancji aktywnej w formułacjach kosmetyków myjących nie jest jednoznaczne z poprawą jakości produktów. Wykazano na drodze empirycznej, że dla danego typu formułacji istnieje pewna optymalna zawartość surfaktantów, gwarantująca wysoką jakość produktu przy względnie umiarkowanej cenie. Co więcej – uzyskane rezultaty pozwalają na świadomy dobór składu kosmetyków w zależności od efektów oczekiwanych przez odbiorców.

Wyniki prac bez wątpienia wpłyną na podniesienie świadomości zarówno naukowców jak i konsumentów oraz pozwolą odpowiedzieć na pytanie: jakie konkretnie czynniki wpływają na jakość kosmetyku dostępnego na półce sklepowej.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach pracy statutowej nr 3086/182/P realizowanej w Uniwersytecie Radomskim.



Rewolucja w biomimetyce: ciecze jonowe i rozpuszczalniki głęboko eutektyczne w syntezie materiałów bioinspirowanych

Marcin Wysokowski

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
e-mail: marcin.wysokowski@put.poznan.pl

Projektowanie i wytwarzanie innowacyjnych materiałów jest nieustannie wiodącym wyzwaniem we współczesnej chemii materiałowej. Skuteczna preparatyka materiałów spełniających stawiane im rygorystyczne wymagania związane z postępem cywilizacyjnym i technologicznym wymaga niejednokrotnie podejścia multi- oraz interdyscyplinarnego. W tym kontekście, *Biomimetyka* reprezentuje obecnie jedno z najbardziej obiecujących podejść w projektowaniu i wytwarzaniu zaawansowanych materiałów. Kierunek ten prowadzi do nowych odkryć, a także oferuje innowacyjne rozwiązania technologiczne, które docelowo mają poprawić jakość naszego życia. Szczególnego znaczenia w tym obszarze nabierają procesy biomineralizacji. Głównym celem inżynierii materiałowej jest zatem stworzenie inspirowanych biologicznie struktur funkcjonalnych w oparciu o precyzyjną organizację bloków konstrukcyjnych w wielu poziomach hierarchicznej organizacji (od nano- po makroskalę). Zidentyfikowano, że chityna i kolagen są uznawane za podstawowe biopolimery biorące udział w procesach biomineralizacji. Obydwa biopolimery służą jako matryce kontrolujące proces zarodkowania wzrostu i orientację faz mineralnych na bazie wapnia, jak również na bazie krzemionki. Syntetyczne połączenie biopolimerów (chityny i kolagenu) z nieorganicznymi nanocząsteczkami prowadzi do tworzenia się hierarchicznych nanostruktur, naśladujących naturalne biominerały, jednak o właściwościach niejednokrotnie przewyższających właściwości ich pojedynczych składników oraz naturalnie występujących odpowiedników. Wyjątkowe właściwości takich materiałów hybrydowych przekładają się na ich szerokie zastosowanie w biomedycynie i podkreślają wagę biomimetyki w obecnej chemii i inżynierii materiałowej^{1,2}.

Zaskakującym jest, że pomimo powszechnego zastosowania rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako (i) środowiska reakcji w syntezie materiałów nieorganicznych oraz jako (ii) rozpuszczalników biopolimerów, takie niekonwencjonalne podejście jest słabo zbadane w kontekście syntezy materiałów inspirowanych procesami biomineralizacji. W ramach prowadzonych badań poszukujemy odpowiedzi na podstawowe pytanie: „*Jak daleko rozpuszczalniki głęboko eutektyczne mogą przesunąć granice w nowoczesnej biomimetyce?*”

Podziękowanie: Prace badawcze finansowane przez Narodowe Centrum Nauki 2021/43/D/ST5/00853 oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

1. **M. Wysokowski**, R.K. Luu, S. Arevalo, E. Khare, W. Stachowiak, M. Niemczak, T. Jesionowski, *Chem. Mater.* 2023, 35, 19, 7878–7903.
2. P. Frackowiak, E. Jedrzejczak, F. Kaspryszyn, T. Jesionowski, **M. Wysokowski**, *J. Appl. Polym. Sci.* 2024, e55864.



Zmiana właściwości powierzchniowych i reologicznych folii hydrożelowych na bazie żelatyny poprzez pośrednią obróbkę plazmą

Salvador Pérez-Huertas¹, Konrad Terpiłowski², Marta Tomczyńska Mleko³, Michał Chodkowski⁴,
Stanisław Mleko

¹*Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Granady,*

²*Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, e-mail: terpil@umcs.pl,*

³*Instytut Genetyki, Hodowli i Biotechnologii Roślin, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie,*

⁴*Katedra Technologii i Przetwórstwa Polimerów, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska,*

⁵*Katedra Technologii Mleczarstwa i Żywności Funkcjonalnej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie*

Pośrednia obróbka plazmowa została zastosowana do warstw żelatynowo-hydrożelowych i wykazała jej zdolność do wywoływania zmian w ich zwilżalności i zwiększania koncentracji funkcji chemicznych. Właściwości mechaniczne natywnych hydrożeli można dostosować, przy użyciu proponowanej metodologii. Właściwości zwilżające folii badano stosując kąty zwilżania oraz szacując swobodną energię powierzchniową na podstawie dwóch różnych podejść teoretycznych, histerezy kąta zwilżania i kwasowo-zasadowej. Obróbka plazmowa spowodowała drastyczny wzrost hydrofilowości i chropowatości powierzchni hydrożeli. Dynamiczne pomiary oscylacyjne wykazały niezwykle zmiany mezoskopowe w foliach poddanych obróbce plazmowej. Analiza tekstury ujawniła zauważalne zmiany twardości, sprężystości, spoistości, gumowatości i przyczepności po aktywacji plazmowej. Plazma gazowa (powietrze, Ar i O₂) istotnie wpływała na stopień funkcjonalizacji hydrożelu. Zmiany właściwości wynikają z protonacji/deprotonacji białek, a także tworzenia się nowych mostków wodorowych. Pośrednia obróbka plazmowa zwiększyła sztywność hydrożelu i jego lepkosprężystość. Opracowanie prostych, powtarzalnych i skutecznych metod, które odpowiadają celom technologicznym, może całkowicie otworzyć nowe obszary zastosowań inżynierskich dla konwencjonalnych biomateriałów.

Podziękowanie: Juan de la Cierva Fellowship (FJC2021-048044-I, funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033 and the EU “NextGenerationEU/PRTR”)



Wykorzystanie biosurfaktantów w procesie flotacji - stan na dziś i perspektywy

Izabela Polowczyk i Tomasz Janek

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska. izabela.polowczyk@pwr.edu.pl.
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu.
e-mail: tomasz.janek@upwr.edu.pl

Flotacja jest procesem opartym na zjawiskach międzyfazowych zachodzących w układzie trójfazowym ciało stałe-ciecz-gaz. Podczas flotacji cząstka hydrofobowa przyczepia się do pęcherzyka gazu, podczas gdy cząstka hydrofilowa tonie. Zastosowanie różnego rodzaju odczynników w procesie flotacji, głównie związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów), ma na celu wpłynięcie na właściwości granicy faz ciecz-gaz i ciecz-ciało stałe. Od pewnego czasu prowadzone są badania nad zastąpieniem syntetycznych odczynników flotacyjnych naturalnymi produktami, na przykład wytwarzanymi przez mikroorganizmy.

Mikrobiologiczne środki powierzchniowo czynne (biosurfaktanty) są ekonomicznie najbardziej poszukiwanymi produktami biotechnologicznymi XXI wieku o zastosowaniach w różnych gałęziach przemysłu i medycyny. Biosurfaktanty wykazują szereg zalet w porównaniu z ich chemicznymi odpowiednikami pod względem mniejszej toksyczności, większej biodegradowalności i selektywności oraz zdolności do działania w szerokim zakresie temperatury, pH oraz stężenia soli [1]. Biosurfaktanty są wytwarzane głównie przez bakterie (np. z rodzajów *Bacillus* i *Pseudomonas*) oraz drożdże, takie jak *Candida* lub *Yarrowia*. To szeroka grupa związków, które obejmują lipopeptydy, glikolipidy, lipoproteiny, glikopeptydy, fosfolipidy, itp. [2]. Już dziś niektóre biosurfaktanty, a mianowicie glikolipidy (soforolipidy, ramnolipidy i mannozyloerytrytolipidy), a także lipopeptydy, fosfolipidy oraz polimeryczne biosurfaktanty są komercyjnie dostępne na skalę przemysłową. Chociaż biosurfaktanty wykazują duży potencjał do powszechnego stosowania, produkcja i komercjalizacja na skalę przemysłową nie zostały w pełni osiągnięte ze względu na wysokie koszty substratów do ich biosyntezy, koszty oczyszczania i ogólnie niską wydajność. Ocenia się, że produkcja biosurfaktantów osiągnie w przyszłości zwiększoną wydajność dzięki inżynierii genetycznej i nowym procesom jednostkowym, zapewniającym np. separację produktów *in situ*. W celu obniżenia kosztów produkcji poszukuje się również tanich substratów, najczęściej wśród odpadów rolniczych i spożywczych lub produktów ubocznych. Prowadzone są również prace nad optymalizacją składu pożywek i warunków hodowli [3].

Rozwój biotechnologii, a także względy środowiskowe sprawiły, że biomolekuły stały się ważnym tematem badawczym w przetwórstwie minerałów, szczególnie w procesie flotacji. Biokomponenty są wykorzystywane w bioflotacji jako speniacze, depresanty i kolektory. Biospeniacze zmniejszają napięcie powierzchniowe roztworów wodnych i stabilizują cienką warstwę filmu cieczowego. Biodepresanty umożliwiają depresję minerałów poprzez uczynienie powierzchni minerału hydrofilową lub poprzez zapobieganie adsorpcji kolektora na powierzchni minerału. Biokolektory na ogół adsorbują się na powierzchni minerałów, czyniąc je hydrofobowymi. W wielu przypadkach stosuje się hodowlę drobnoustrojów bezpośrednio w zawiesinie mineralnej, czasami oczyszczoną brzeczkę hodowlaną, a rzadziej izolowane biosurfaktanty [4].

Podziękowanie: Autorzy dziękują za wsparcie finansowe NCN w ramach konkursu OPUS-24 Nr DEC-2022/47/B/ST8/03392.

1. K. Salek et al., Phase behaviour, functionality, and physicochemical characteristics of glycolipid surfactants of microbial origin. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* 10 (2022) 816613.
2. G. Płaza, *Biosurfactants: Green Surfactants*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Warszawa 2014.
3. R. Hausmann i M. Henkel, *Biosurfactants for the Biobased Economy*, Springer Nature Switzerland AG 2022.
4. P. A. Çelik et al., Green bioflotation of calcite using surfactin as a collector. *J. Dispers. Sci. Technol.* 10 (2023) 911–921.



Funkcjonalizowana krzemionka jako składnik nośników ciepła

Marek Kosmulski

*Politechnika Lubelska
e-mail: m.kosmulski@pollub.pl*

Nanocząstki SiO_2 mają punkt izoelektryczny przy pH około 3, a więc ich ładunek elektryczny jest ujemny przy obojętnym i lekko kwaśnym pH. Reakcja nanocząstek SiO_2 z aminosilanami w środowisku niewodnym prowadzi do funkcjonalizowanej krzemionki, której punkt izoelektryczny leży przy pH około 9. W środowisku obojętnym i lekko kwaśnym taka funkcjonalizowana krzemionka ma wysoki dodatni potencjał ζ , który zapewnia stabilność dyspersji. Równie wysoki dodatni potencjał ζ obserwuje się w dyspersjach na bazie glikolu etylenowego i jego mieszanin z wodą. Wielkość cząstek funkcjonalizowanej krzemionki w dyspersjach na bazie glikolu etylenowego odpowiada pojedynczym cząstkom, co świadczy o braku agregacji cząstek, a więc o stabilności dyspersji, dzięki której takie dyspersje mogą być stosowane jako nośniki ciepła. Właściwości dyspersji (wielkość cząstek i potencjał ζ) pozostają niezmienione przez co najmniej 1 miesiąc. Zaletą takich nanofluidów (nanocięczy) jako nośników ciepła w stosunku do czystych rozpuszczalników jest ich wyższa przewodność cieplna.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Politechnikę Lubelską, numery projektów FD-20/EE-2-407 i FD-20/EE-2/420.

1. M. Kalbarczyk, S. Skupiński, M. Kosmulski, *J. Molecular Liquids* 2024, 397, 124195.
2. M. Kalbarczyk, S. Skupiński, M. Kosmulski, *Molecules* 2024, 29, 2686.



Kwazi-równowagowa temperaturowo-programowana desorpcja i adsorpcja jako metoda badania materiałów porowatych

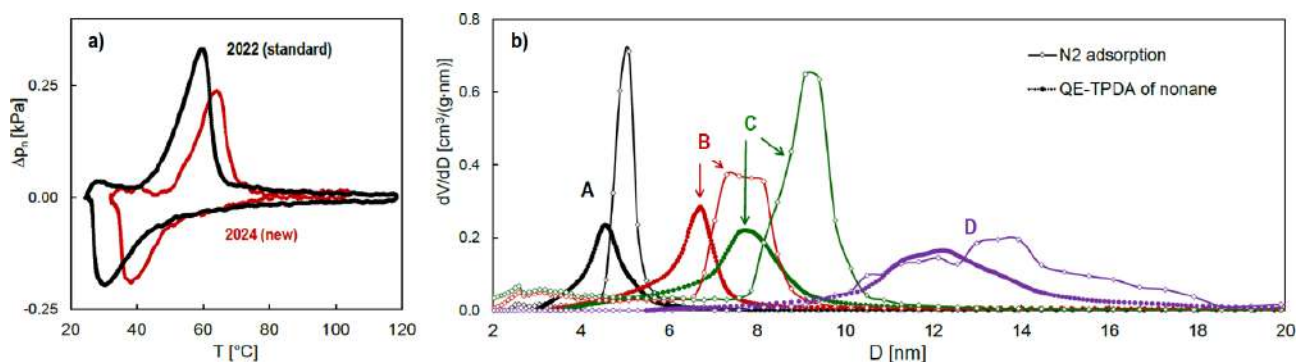
Wacław Makowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, e-mail: wacław.makowski@uj.edu.pl.

Kwazi-równowagowa temperaturowo-programowana desorpcja i adsorpcja (QE-TPDA: *quasi equilibrated temperature programmed desorption and adsorption*) to oryginalna metoda doświadczalna zaproponowana w 2007 roku [1]. Pomiar QE-TPDA n-alkanów zostały z powodzeniem wykorzystane w badaniach porowatości zeolitów [2]. Zastosowanie nonanu w badaniach QE-TPDA umożliwiło charakteryzowanie mezoporów, w tym wyznaczenie rozkładu ich wielkości [3]. Ostatnio wykorzystanie metody QE-TPDA umożliwiło szczegółowe zbadanie sorpcji wody w wybranych sieciach metalo-organicznych (MOF) [4]. Celem wystąpienia jest przegląd najważniejszych zastosowań metody QE-TPDA w badaniach różnorodnych materiałów porowatych, a także przedstawienie niedawno opracowanego, ekonomicznego układu do pomiarów tego typu, który został przetestowany z wykorzystaniem wybranych zeolitów, uporządkowanych mezoporowatych krzemionek oraz materiałów typu MOF.

Koncepcja nowego systemu opiera się na zastosowaniu czujnika przewodnictwa cieplnego (TCD) gazu (*Sensirion STC31*). Nowy system składa się m.in. z miniaturowego detektora TCD, termostatowanych stref saturatora gazu nośnego oraz próbki, pieca umożliwiającego kontrolowane ogrzewanie/chłodzenie próbki w zakresie temperatur 20-400°C oraz elektronicznego układu sterowania i akwizycji danych. Jako gaz nośny zastosowano N₂.

W przypadku wysokokrzemowych zeolitów Y i ZSM-5 oraz serii mezoporowatych krzemionek SBA-15 różniących się wielkością porów stwierdzono bardzo dobrą zgodność profili QE-TPDA nonanu zaobserwowanych w nowej aparaturze z uzyskanymi wcześniej z wykorzystaniem standardowego układu doświadczalnego. Nowe wartości objętości porów i pojemności sorpcyjnej są zaniżone względem uzyskanych wcześniej o ok. 10-20%. Stwierdzono bardzo dobrą korelację wartości wielkości mezoporów SBA wyznaczonych na podstawie nowych wyników QE-TPDA nonanu z wyznaczonymi wcześniej z izoterm adsorpcji N₂ (Rys.1).



Rys. 1. a) Porównanie profili QE-TPDA nonanu dla SBA-15-A ($D = 5$ nm), b) porównanie rozkładów wielkości porów dla serii krzemionek SBA-15 wyznaczonych na podstawie nowych profili QE-TPDA oraz izoterm adsorpcji N₂.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2018/29/B/ST4/00328 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

1. W. Makowski, *Thermochim. Acta* 2007, 454, 26-32
2. W. Makowski,; Ł. Ogorzałek, *Thermochim. Acta* 2007, 465, 30-39
3. W. Makowski, L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 120, 257-262
4. G. Jajko; J.J. Gutiérrez-Sevillano; A. Sławek; M. Szufła; P. Kozyra; D. Matoga; W. Makowski; S. Calero, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2022, 330, 111555



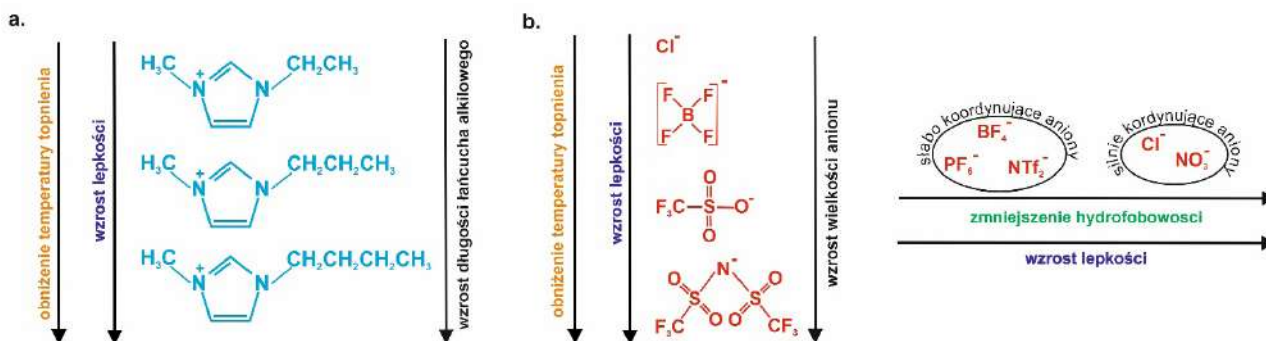
Fizykochemiczne właściwości cieczy jonowych

Agnieszka Świdarska-Mocek, Agnieszka Gabryelczyk

*Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.
e-mail: agnieszka.swiderska-mocek@put.poznan.pl*

Od ponad dwóch dekad prowadzone są intensywne badania nad nową klasą związków, jaką stanowią ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids – IIs*). Są to sole o charakterze organicznym, których podstawową własnością jest to, że w stanie ciekłym składają się wyłącznie z jonów. Związki te charakteryzują się niską temperaturą topnienia, bardzo często niższą od temperatury pokojowej. Typowymi cechami niskotemperaturowych cieczy jonowych są: przewodnictwo jonowe rzędu od 1-20 mS/cm (w $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$), zaniedbywalna prężność par wynikająca z silnych oddziaływań kulombowskich pomiędzy jonami ciekłej soli. Rezultatem tej ostatniej cechy jest nietloność i niepalność, co predysponuje je do roli cieczy przyjaznych ekologicznie i bezpiecznych w użyciu. Istotną pozytywną cechą jest też często relatywnie szeroki zakres temperatur występowania w stanie ciekłym (nawet $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz szeroki zakres stabilności elektrochemicznej. Zbiór tych cech sprawia, że ciecze jonowe jako „zielone” rozpuszczalniki są stosowane z powodzeniem w biologii (biokataliza czy bioogniwa paliwowe), w urządzeniach do magazynowania energii (ogniwa paliwowe, ogniwa litowo-jonowe czy kondensatory elektrochemiczne), a także umożliwiają przeprowadzanie procesów, które w tradycyjnych warunkach nie przebiegają [1].

Celem przedstawionych badań była analiza wpływu budowy cieczy jonowych na ich właściwości. W tym miejscu należy podkreślić, że ciecze jonowe nazywane są „projektowanymi”, a to ze względu na olbrzymią ilość kombinacji kation-anion. W budowie tych soli bierze się pod uwagę rodzaj anionu (mały czy duży, hydrofobowy czy hydrofilowy, organiczny czy nieorganiczny) i kationu ze szczególnym uwzględnieniem długości podstawników alkilowych tego ostatniego (Rys. 1).



Rys. 1. Typowe zależności pomiędzy strukturą kationów (a) i anionów (b) a właściwościami cieczy jonowych [2].

Omówiono następujące własności cieczy jonowych: napięcie powierzchniowe, stałą dielektryczną, lepkość, gęstość, przewodnictwo, zakres stabilności elektrochemicznej, temperaturę wrzenia czy stabilność termiczną. W wielu przypadkach charakter cieczy jonowych determinował wybór metody badawczej. Uzyskane parametry były analizowane pod kątem konkretnego zastosowania (głównie elektrochemicznego) cieczy jonowych [2].

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji numer 0911/SBAD/2402.

1. G. Kaur, H. Kumar, M. Singla, *J. Mol. Liq.* 2022, 351, 118556
2. A. Gabryelczyk, A. Swiderska-Mocek, *Chem. – Eur. J.* 2024, 30, e202304207



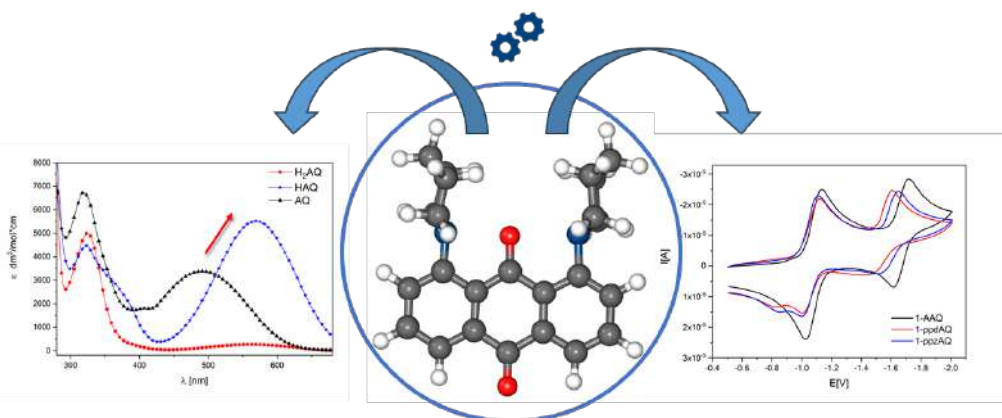
Pochodne aminoantrachinonu- struktura a właściwości

Dorota Zarzeczńska¹, Anna Wcisło¹, Sandra Brzeska²

¹Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;
e-mail: dorota.zarzeczanska@ug.edu.pl

²Katedra Chemii Bionieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

Związki chemiczne zawierające ugrupowanie antrachinonowe wykazują specyficzne właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne. Są one konsekwencją obecności sprzężonych wiązań podwójnych układu chinonowego i pierścieni aromatycznych. Wprowadzenie podstawników aminowych, zwłaszcza w pozycję α -antrachinonu, zwiększa ich zdolność do pochłaniania światła, czego efektem są nowe pasma absorpcyjne i barwa związków. Grupy aminowe, jako słabe zasady, nadają tym pochodnym nowe właściwości kwasowo-zasadowe, co sprawia, że ich zdolność do absorpcji promieniowania oraz ulegania reakcjom redoks ściśle zależy od pH roztworu.



Rys. 1. Struktura, właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne przykładowej pochodnej aminoantrachinonu.

W prezentacji przedstawione będą wyniki badań wykazujące wpływ liczby i rodzaju podstawników, sposobu ich przyłączenia oraz charakteru i liczby centrów kwasowo-zasadowych na właściwości spektroskopowe i elektrochemiczne pochodnych aminoantrachinonu.

1. Brzeska, S., Brzeski, J., Niedziałkowski, P., & Zarzeczńska, D. (2023). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 292, 1–14.
2. Ramotowska, S., Dąbkowska, I., & Zarzeczńska, D. (2022). *Dyes and Pigments*, 197, 1–9.
3. Ramotowska, S., Zarzeczńska, D., Dąbkowska, I., Wcisło, A., Niedziałkowski, P., Czaczyk, E., Grobelna, B., & Ossowski, T. (2019). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222, 1–11.
4. Wcisło, A., Dąbkowska, I., Czupryniak, J., Ossowski, T., & Zarzeczńska, D. (2019) *Journal of Molecular Liquids*, 279, 154–163.
5. Zarzeczńska, D., Ramotowska, S., Wcisło, A., Dąbkowska, I., Niedziałkowski, P., & Ossowski, T. (2016). *Dyes and Pigments*, 130, 273–281.
6. Wcisło, A., Cirocka, A., Zarzeczńska, D., Niedziałkowski, P., Nakonieczna, S., & Ossowski, T. (2015). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 979–986.
7. Zarzeczńska, D., Niedziałkowski, P., Wcisło, A., Chomicz, L., Rak, J., & Ossowski, T. (2014) *Structural Chemistry*, 25, 625–634.



Badania STM samorganizacji monowarstw niesymetrycznych ciekłokrystalicznych dimerów - pochodnych cyjanobifenylu

Agnieszka Maranda-Niedbała,¹ Robert Nowakowski,¹ Ewa Górecka,² Damian Pocięcha,²
Adam Proń³

¹*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, Warszawa*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, Warszawa*

³*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, Warszawa*

e-mail: rnowakowski@ichf.edu.pl

Dimery ciekłokrystaliczne to cząsteczki składające się z dwóch sztywnych mezogenicznych fragmentów połączonych giętym łącznikiem, zwykle, ale nie zawsze, łańcuchem alkilenowym lub alkoksylowym. Związki te są interesujące ze względu na ich unikalne właściwości supramolekularne, np. silny efekt parzystości (różne układy dimerów zawierających parzystą i nieparzystą liczbę powtarzających się jednostek w łączniku) lub zdolność tych niechiralnych cząsteczek do tworzenia złożonej chiralnej fazy nematycznej typu *twist bend*. Wymienione właściwości dimerów ciekłokrystalicznych dają możliwości badań ciekawych poznawczo zjawisk fizycznych, a także generują szereg potencjalnych zastosowań w nowoczesnych technologiach.

Poprzednio, użyliśmy mikroskopii tunelowej do badań samoorganizacji 2D symetrycznych dimerów cyjanobifenylowych na powierzchni HOPG [1]. Badania przeprowadzone dla szeregu homologów o różnych długościach łączników umożliwiły wizualizację powierzchni warstw w rozdzielczości molekularnej i analizę ich uporządkowania, uwzględniając m.in. efekt parzystości i tworzenie struktury chiralnej. W głównej części tej prezentacji przedstawimy nowe wyniki dotyczące samoorganizacji niesymetrycznych dimerów, w których obie jednostki mezogeniczne są chemicznie różne. Główną zaletą asymetrycznych dimerów jest możliwość dodatkowego wykorzystania specyficznych oddziaływań różnych jednostek mezogenicznych. W konsekwencji cząsteczki te mogą tworzyć fazy smektyczne wykazujące znacznie bardziej złożony rozkład oddziaływań międzycząsteczkowych i różny stopień interkalacji [2]. Ważnym i trudnym zagadnieniem jest optymalizacja jednostek mezogenicznych z punktu widzenia generowania pożądanego uporządkowania. Prezentowane badania umożliwiają poznanie zależności między strukturą dimeru i jego zdolnościami do tworzenia uporządkowanych agregacji supramolekularnych. Przykłady badań będą dotyczyły asymetrycznych dimerów z dwóch rodzin zawierających odpowiednio następujące jednostki mezogeniczne: i) grupę cyjanobifenylową połączoną z resztą pirenoloiminofenoksylową poprzez giętki łącznik alkilenowy, ii) grupę cyjanobi- (lub ter-)fenylołą połączoną poprzez giętki łącznik alkoksylowy z benzylidenoaniliną zawierającą podstawniki n-alkilowe. Związki zostały zsyntetyzowane w grupie prof. Corrie C.T. Imrie z Uniwersytetu w Aberdeen w Wielkiej Brytanii.

Badania finansowane były ze środków Narodowego Centrum Nauki projektu OPUS 23 2022/45/B/ST5/02120

1. K. Krzyżewska et al. *Nanoscale* (2018) 10, 16201

2. C.T. Imrie et al. *Crystals* (2022) 12, 1245



Charakterystyka strukturalna polimorficznych kokryształów meloksykamu z pirazolem

Przemysław Nowak^{a,b,*}, Agata Jeziorna^a, Anna Pietrzak^c, Marta K. Dudek^a

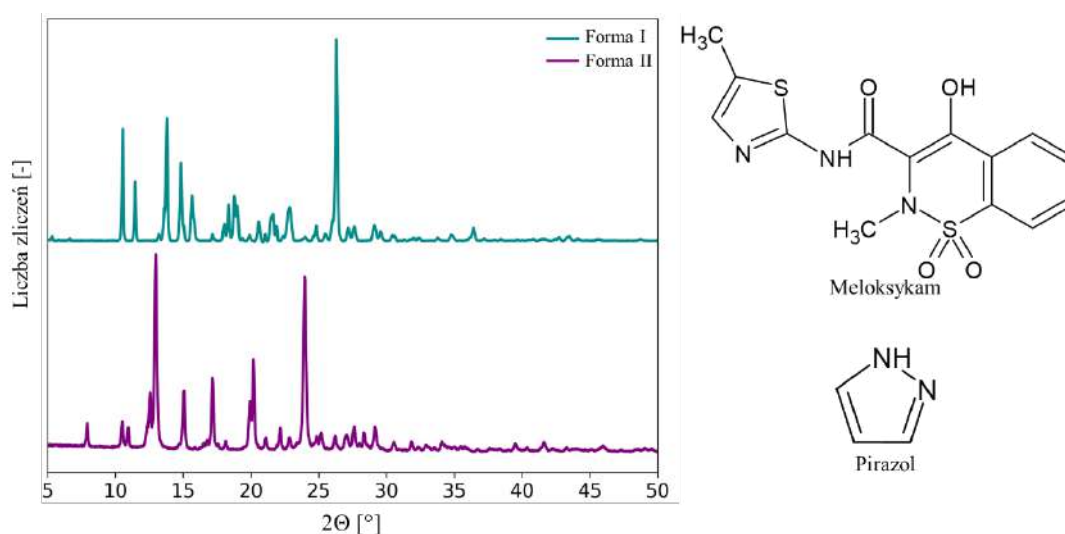
^aCentrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Dział Chemii Strukturalnej,
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

^bSzkola Doktorska BioMedChem UŁ i Instytutów PAN w Łodzi, ul. Matejki 21/23, 90-237 Łódź

^cPolitechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 114, 90-543
e-mail: *przemyslaw.nowak@edu.uni.lodz.pl

Zjawisko polimorfizmu polega na występowaniu tego samego związku w więcej niż jednej formie krystalicznej i może dotyczyć zarówno układów jednoskładnikowych, jak i układów wieloskładnikowych, takich jak kokryształy [1]. Meloksykam występuje w 4 czystych formach krystalicznych a tworzone z jego udziałem kokryształy są równie interesujące pod tym względem [2].

W komunikacie zaprezentowane zostaną różne sposoby otrzymywania dwóch form polimorficznych kokryształu meloksykamu z pirazolem (Rys. 1). Dzięki wykorzystaniu komplementarności metod rentgenowskiej analizy monokryształów, spektroskopii NMR w cieple stałym i obliczeń teoretycznych uzyskano pełny opis strukturalny polimorficznych kokryształów, w tym trudny do ustalenia sposób uprotonowania cząsteczek w kryształach. Informacja ta została uzyskana dzięki zarejestrowanym widmom ¹⁵N CP-MAS NMR i odpowiednim obliczeniom teoretycznym. Dodatkowo przedstawione zostaną testy stabilności polimorfów oraz procesy dekokryształizacji, które mogą służyć jako nowe narzędzie do otrzymywania trudnych do krystalizacji form polimorficznych leków.



Rys. 1. Porównanie dyfraktogramów proszkowych zarejestrowanych dla formy I i II kokryształu meloksykamu z pirazolem.

Podziękowanie: Badania wykonano w ramach grantu NCN Sonata BIS numer 2022/46/E/ST4/00392 oraz grantu obliczeniowego PLGrid numer PLG/2023/016665.

1. S. Aitipamula, P. S. Chow, R. B. H. Tan, CrystEngComm, 2014, 16, 3451-3465
2. A. Jeziorna, P. Paluch, J. Zajac, R. Dolot, M. K. Dudek, Crystal Growth and Design, 2023, 23, 8, 5998-6010



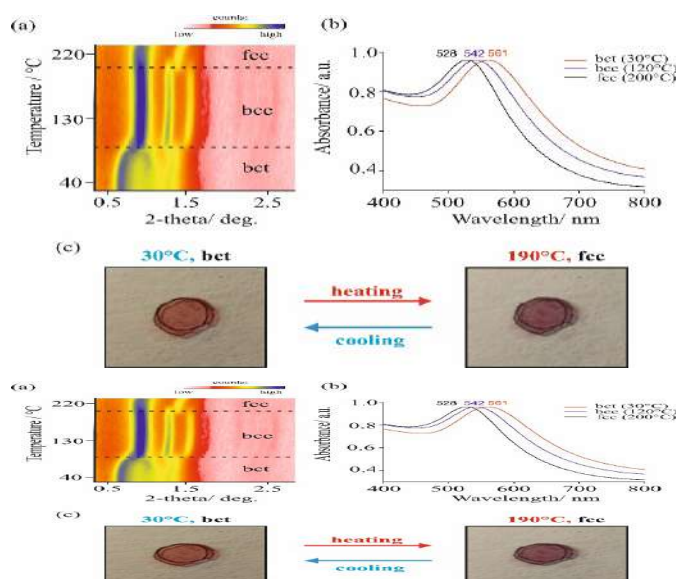
Multiprzelączalne termotropowe nanomateriały plazmoneczne na bazie ciekłych kryształów

Maciej Bagiński, Sylwia Parzyszek, Wiktor Lewandowski

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Materiały plazmoneczne o strukturze odwracalnie przełączalnej za pomocą szeregu bodźców zewnętrznych, cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na towarzyszące obserwowanym zmianom strukturalnym zmiany właściwości optycznych. Większość z opisanych w literaturze metod opiera się na wykorzystaniu do tego celu ligandów wielkocząsteczkowych (np. DNA)[1]. Podejście to wymaga jednak obecności rozpuszczalnika co znacząco ogranicza potencjał aplikacyjny tego typu materiałów. Rozwiązaniem powyższego problemu może być zastosowanie jako ligandów powierzchniowych związków o właściwościach ciekłokrystalicznych. Pozwalają one na uzyskiwanie materiałów o strukturze kontrolowanej za pomocą zmian temperatury w stanie skondensowanym, w tym również w postaci cienkich filmów [2].

Podczas aktualnie prowadzonych badań sferyczne nanocząstki złota o średnicy 4 nm oraz 7 nm pokrywamy ciekłokrystalicznymi ligandami z semifluorowanymi terminalnymi łańcuchami alkilowymi. Ma to na celu z jednej strony wyindukowanie kilku przejść fazowych w ramach jednego materiału (co umożliwi bardziej precyzyjną kontrolę nad właściwościami optycznymi otrzymanego materiału), z drugiej zaś strony dzięki rozbudowanej przestrzennej strukturze umożliwi odwracalną zmianę struktury materiału złożonego z większych niż dotychczas nanocząstek, o silniejszych właściwościach plazmonecznych (Rys 1).



Rys. 1. Charakterystyka strukturalna oraz optyczna materiału opartego na 7 nm nanocząstkach złota. (a) Dyfraktogram SAXRD przedstawiający zmiany struktury materiału w funkcji temperatury; (b) widma ekstynkcji przedstawiające zmiany położenia maksimum absorpcji w zależności od struktury materiału; (c) zdjęcia optyczne przedstawiające zmianę barwy cienkiego filmu nanocząstek w zależności od struktury materiału.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach projektu „Tandemy dla doskonałości” w ramach Programu „Inicjatywa Doskonałości- Uczelnia Badawcza”.

1. M. Grzelczak, LM. Liz-Marzan, R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 5, 1342-1361.
2. M. Bagiński, A. Szmurło, A. Andruszkiewicz, M. Wójcik, W. Lewandowski *Liq. Cryst.* **2016**, 43, 2391-2409.



Chitosan-based nanocapsules as a multifunctional drug delivery system

Joanna Odrobińska-Baliś¹, Magdalena Prochner¹, Kinga Kružel¹, Magdalena Regulska², Monika Leśkiewicz², Szczepan Zapotoczny³, Władysław Lason², Władysław Węglarz⁴
and Krzysztof Szczepanowicz¹

¹*Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland*

²*Maj Institute of Pharmacology, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland*

³*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Krakow, Poland*

⁴*Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics, Kraków, Poland*

*e-mail: *krzysztof.szczepanowicz@ikifp.edu.pl*

Despite the significant progress that has been made in identifying better, more effective active molecules, there is still room to improve the drug delivery systems. The nanocarriers are promising candidates for use as drug delivery systems due to their potential to localize in a specific manner to the site of disease and reduce or eliminate the possible side effects. The layer-by-layer method i.e. sequential adsorption of oppositely charged nanoobjects is a powerful approach for the fabrication of multifunctional drug delivery systems. The advantages of the LbL method are the ease of manipulation and the multifunctionality that comes from the possibility of modification of the multilayer shell by organic molecules, inorganic nanoparticles, carbon nanotubes, antibodies, lipids, or nanoparticles.

Our aim was to develop the method of preparation of chitosan-based multilayer nanocapsules and their functionalization for drug targeting and theranostics. The chitosan-based nanocapsules were formed with hydrophobically modified chitosan derivative in a facile one-step process by sonication-assisted mixing. Obtained capsules with hydrodynamic diameters below 170 nm showed long-term stability – up to 8 weeks and no tendency to aggregation. The multilayer functional shell was formed using a layer-by-layer method and saturation technique. The drug-loaded multi-layered nanocapsules with an average size of 200-300 nm were formed with biocompatible polyelectrolytes poly-L-lysine hydrobromide, chitosan as polycations and poly-L-glutamic acid sodium salt, alginate as polyanions. They were further modified for passive targeting by adsorption of pegylated polyelectrolytes as an external layer. The empty and drug-loaded obtained nanocapsules were tested for their biocompatibility as well as the activity of encapsulated drugs, they were also tested as a theranostic system i.e. for the MRI-detectable drug delivery system or for optical imaging. The developed systems may be considered as promising multifunctional platforms for future nano-medicine.

Acknowledgments: The authors thank the National Science Centre in Poland for financial support (Grant no. 2020/39/B/NZ7/01913).



Zastosowanie monowarstw organicznych zawierających pochodne perylenu w procesie fotogeneracji tlenu singletowego

Karolina Socha¹, Radosław Motyka², Maciej Krzywiecki³, Agata Blacha-Grzechnik^{1,4}

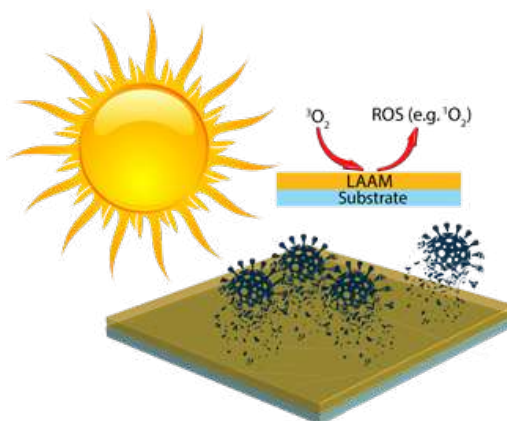
¹Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice,

²Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN,
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819, Zabrze

³Instytut Fizyki, Centrum Naukowo-Dydaktyczne, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice

⁴Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice
e-mail: agata.blacha-grzechnik@polsl.pl

Cienkie warstwy organiczne naniesione na powierzchnie ciał stałych są od wielu lat szeroko opisywane w literaturze. W tej grupie znajdują się warstwy fotoczułaczy organicznych zdolne do produkcji wysoce reaktywnego tlenu singletowego, które mogą znaleźć zastosowanie jako powłoki przeciwdrobnoustrojowe (ang. *light-activated antimicrobial layers*, LAAM, Rys. 1.) lub jako katalizatory heterogeniczne w reakcjach utleniania [1]. Alternatywą do *klasycznych* metod otrzymywania warstw fotoaktywnych, np. osadzania z fazy gazowej czy powlekania obrotowego, jest formowanie warstw organicznych w procesie tzw. szczepienia (ang. *grafting*) (elektro)chemicznego. Główną zaletą takiej strategii jest utworzenie kowalencyjnego wiązania pomiędzy unieruchomionymi cząsteczkami organicznymi a powierzchnią, co zapewnia dużą stabilność układu [2].



Rys. 1. Schemat działania fotoaktywnych warstw przeciwdrobnoustrojowych.

W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań nad otrzymywaniem monowarstw organicznych zawierających pochodne perylenu (PDI). Monowarstwy PDI zostały utworzone na powierzchni szkła w procesie chemicznego szczepienia powierzchni, a następnie zostały scharakteryzowane z wykorzystaniem technik spektroskopowych i mikroskopowych. Wykazano, że struktura warstwy może być kontrolowana przez dobór parametrów procesu nanoszenia, a dzięki temu, że unieruchomione pochodne PDI zachowują właściwości fotosensybilizujące, utworzone warstwy mogą być stosowane jako źródło tlenu singletowego.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu 2021/42/E/ST5/00110).

1. J. Wahlen, et al., *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 152-164
2. J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 429-439



Pochodna 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoliny z podstawnikiem dipikolinoaminowym jako sonda fluorescencyjna do wykrywania kationów Zn²⁺

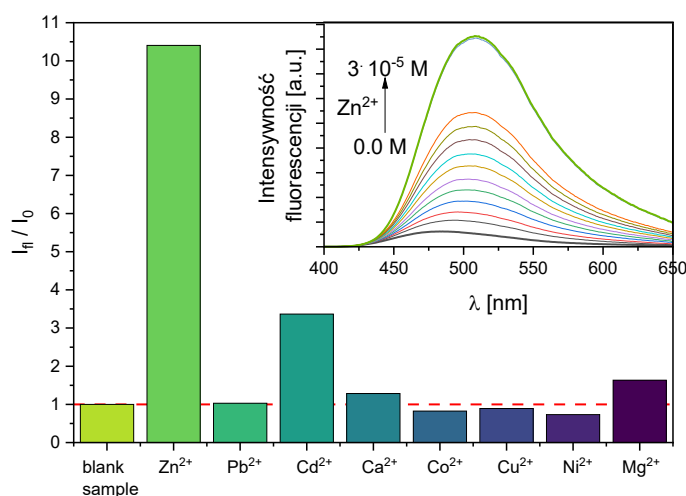
Anna Kołbus¹, Tomasz Uchacz², Andrzej Danel³

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,
e-mail: anna.kolbus@ujk.edu.pl*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

³*Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska, ul. Podchorążych 1, 30-348 Kraków*

Przeprowadzono badania właściwości fotofizycznych oraz sensorycznych pochodnej 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoliny z podstawnikiem dipikolinoaminowym (PQPc). W tym celu wykonano pomiary absorpcji UV-Vis i fluorescencji, zarówno stacjonarnej, jak i rozdzielczej w czasie. Wydajność kwantowa PQPc była umiarkowana i malała wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Za przyczynę wygaszania fluorescencji uznano mechanizm fotoindukowanego przeniesienia elektronu (PET). Sprawdzone odpowiedź fluorescencyjną PQPc na wybrane dwuwartościowe kationy metali, takie jak: Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ oraz Cu²⁺. Największy wzrost intensywności fluorescencji i wydajności kwantowej otrzymano dla kationów cynku. Dla układu PQPc-Zn²⁺ przeprowadzono eksperymenty celem sprawdzenia możliwości zastosowania PQPc jako czujnika fluorescencyjnego względem kationów Zn²⁺. Ustalono stechiometrię kompleksu PQPc-Zn²⁺ jako 1:1 oraz stałą wiązania równą 859 M⁻¹. Limit detekcji oszacowano na poziomie 1,93 · 10⁻⁷ M. Czujnik był selektywny w stosunku do jonów Zn²⁺ w obecności kationów Pb²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺ and Mg²⁺, natomiast dodatek jonów Co²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ powodował wygaszanie fluorescencji [1].



Rys. 1. Wydajność kwantowa fluorescencji dla PQPc w obecności kationów metali. W prawym rogu widma fluorescencji PQPc w acetonitrylu przy wzrastającym stężeniu Zn²⁺.

1. A. Kolbus, T. Uchacz, A. Danel, K. Gałczyńska, P. Moskwa, P. Kolek, *Molecules*. 2024, 29, x.



Exploring the photochemical oxidation pathways of γ -glutamylmethionine peptide in aqueous solution: transitioning from short-lived intermediates to startling stable photoproducts

Filipiak P.^{1,2,3}, Grzyb K.², Hug G.L.³, Pędziński T.^{1,2,3}, Marciniak B.^{1,2}

¹ Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland, e-mail: piotr@amu.edu.pl

² Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland

³ Notre Dame Radiation Laboratory, Notre Dame University, IN, USA

Gamma-glutamylmethionine (γ -Glu-Met) is a dipeptide comprising gamma-glutamate and methionine. This dipeptide is biologically significant, as it can result from protein digestion or catabolism.

This study focused on examining the photo-oxidation reaction of γ -Glu-Met using both time-resolved (laser flash photolysis) and stationary (high-resolution mass spectrometry) techniques. The triplet state of 3-carboxybenzophenone was employed as the oxidizing sensitizer.

We successfully identified several stable products and determined their structures using MS fragmentation analysis. The time-resolved experiments supplemented the stationary studies, providing detailed quantitative and qualitative insights into the short-lived intermediates formed during the photo-oxidation process.

Our research highlighted notable differences in the reaction mechanisms at varying pH levels. One particularly intriguing reaction observed was decarboxylation, which was followed by an unexpected intramolecular ring closure.

This work was supported by the National Science Centre, Poland (Grant Number: UMO-2017/27/B/ST4/00375)

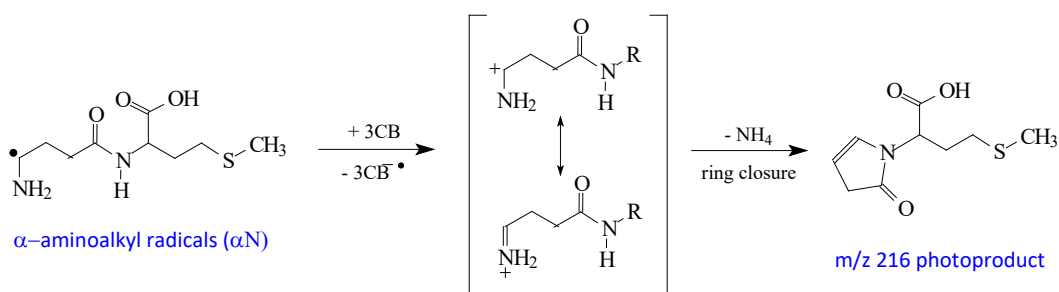


Figure 1. Steady-state product formation following γ -Glu-Met sensitized photo-oxidation reaction – an unexpected intramolecular ring closure.



Sorpcja substancji aktywnych na zeolitach hierarchicznych modyfikowanych polisacharydami

Agnieszka Feliczak-Guzik, Jagoda Chudzińska, Izabela Nowak, Agata Wawrzyńczak

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań;
e-mail: agaguzik@amu.edu.pl*

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem naukowców cieszą się zeolity hierarchiczne. Są to glinokrzemiany o strukturze krystalicznej, zawierającej nie tylko mikropory, ale także wtórną porowatość w zakresie mezoporów i/lub małych makroporów [1,2]. Ze względu na ich uporządkowaną strukturę i dodatkową porowatość wtórną mogą być wykorzystywane zarówno w procesach katalitycznych, jak i sorpcyjnych. Stąd też badania zaprezentowane w ramach niniejszej pracy dotyczą syntezy, charakterystyki i potencjalnych możliwości aplikacyjnych hierarchicznych zeolitów o wtórnej mezoporowatości, opartych na komercyjnych zeolitach, takich jak: MFI (ZSM-5), BEA (β) i FAU (Y), oraz modyfikowanych polisacharydami, takimi jak: inulina, kwas hialuronowy i heparyna. Wszystkie otrzymane materiały zostały scharakteryzowane za pomocą różnych technik analitycznych, np. dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), analizy elementarnej, niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, a następnie zastosowane jako nośniki do dostarczania substancji aktywnych, takich jak: ibuprofen, kurkumina, kwas ferulowy. Związki te wykazują odpowiednio działanie przeciwzapalne, potencjalnie przeciwnowotworowe, przeciwutleniające i przeciwdziałające przebarwieniom skóry.

Na podstawie wyników uzyskanych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (refleksy w zakresie kątów $2\theta \sim 1,5^\circ - 2,5^\circ$) oraz niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (mieszanina izoterm typu I i IV) potwierdzono uzyskanie dodatkowej porowatości wtórnej w zakresie mezoporów. Ponadto, materiały te charakteryzują się wysoką powierzchnią właściwą, która wynosi od około 400 do 830 m²/g, jednorodnym rozmiarem porów oraz mniejszą objętością mikroporów w porównaniu do materiałów komercyjnych. Wstępne badania potwierdziły możliwość wykorzystania hierarchicznych zeolitów jako potencjalnych nośników dla wyżej wymienionych substancji bioaktywnych. Zauważono, że stopień i szybkość uwalniania substancji aktywnej zależy od matrycy materiału porowatego. Najwyższy procent uwalniania, bliski 100%, uzyskano dla ibuprofenu załadowanego do hierarchicznego zeolitu na bazie BEA modyfikowanego heparyną. Wprowadzenie polisacharydów zawierających dodatkowe grupy OH do struktury zeolitu umożliwiło uzyskanie dodatkowych miejsc dostępnych dla wiązania cząsteczek substancji aktywnych.

1. A. Wawrzyńczak, I. Nowak, N. Woźniak, J. Chudzińska, A. Feliczak-Guzik, *Pharmaceutics* 2023, 15, 535.
2. A. Feliczak-Guzik, *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, 259, 33.



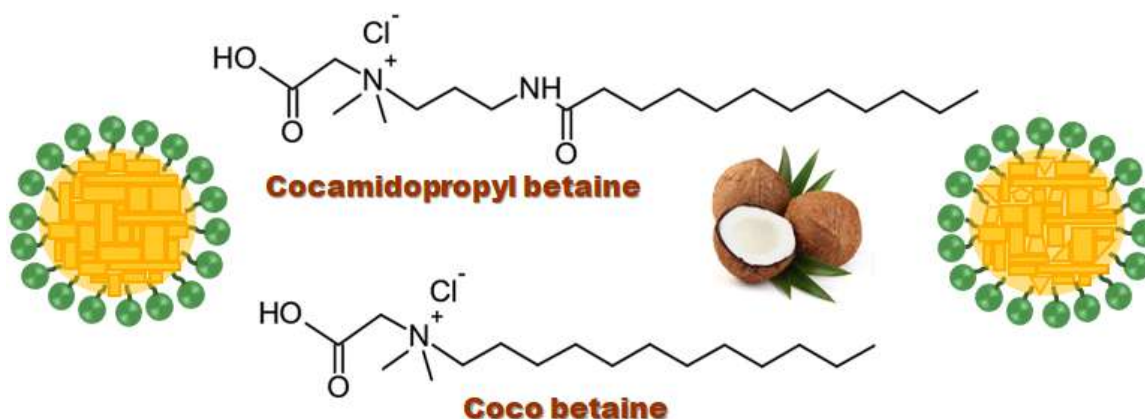
Surfaktanty betainowe naturalnego pochodzenia jako obiecujące składniki stabilizujące nośniki lipidowe

Agata Pucek-Kaczmarek, Dominika Celary, Urszula Bazylińska

Laboratorium Nanokoloidów i Układów Dyspersyjnych,
Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska
e-mail: agata.pucek@pwr.edu.pl

Preparaty koloidalne składające się ze stałych lipidów, środków powierzchniowo-czynnych i wody, charakteryzują się wieloma korzyściami, jak wysoka biokompatybilność i niska toksyczność nanoosników, możliwość ich sterylizacji i produkcji na dużą skalę, a także zwiększoną stabilnością, która jest kluczowym parametrem przy projektowaniu nośników, z punktu widzenia długotrwałego przechowywania produktu końcowego. Otrzymywanie stabilnych układów wymaga doboru odpowiednich surfaktantów i ich stężeń. Betainy na bazie oleju kokosowego, zastosowane w niniejszych eksperymentach jako środki stabilizujące, posiadają korzystne cechy charakterystyczne dla biosurfaktantów, tj. biodegradowalność, nietoksyczność i łagodność stosowania, przy jednoczesnej dużej zdolności stabilizującej i solubilizującej.

Celem prezentowanych badań było zaprojektowanie stałych nanocząstek lipidowych (ang. *Solid Lipid Nanoparticles*, SLNs) i nanostrukturalnych nośników lipidowych (ang. *Nanostructured Lipid Carriers*, NLCs) z wykorzystaniem „zielonych” materiałów oraz ich synteza przy użyciu niskoenergetycznej metody, bez stosowania rozpuszczalników organicznych. Wpływ składu preparatu (rodzaju lipidu i środka powierzchniowo-czynnego oraz ich stężeń) na końcowe właściwości dyspersji, tj. rozmiar i polidispersyjność określono techniką dynamicznego rozpraszania światła (DLS), natomiast kształt i morfologię zbadano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Przeprowadzone eksperymenty potwierdzają, że naturalne surfaktanty betainowe efektywnie stabilizują nanocząstki na bazie stałych lipidów i mogą mieć ogromny potencjał w tworzeniu nowych nanoplatform do enkapsulacji wielu substancji aktywnych.



Rys. 1. Nanoosniki lipidowe zaprojektowane z wykorzystaniem surfaktantów betainowych.



Węgłe aktywne uzyskane z prekursorów roślinnych na drodze aktywacji fizycznej jako adsorbenty jonów kadmu(II) oraz polimerów jonowych

Marlena Groszek¹, Małgorzata Wiśniewska¹, Piotr Nowicki²

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: marlena.geca@mail.umcs.pl

Różnorodne metody aktywacji materiałów węglowych pozwalają otrzymać adsorbenty zróżnicowanej strukturze teksturalnej oraz charakterze chemicznym. Jednakże w dobie ciągle rosnącego zanieczyszczenia środowiska istotne jest wdrażanie zasad zielonej chemii i ograniczanie zużycia odczynników chemicznych. Aktywacja fizyczna wykorzystująca gazy (para wodna, dwutlenek węgla) pozwala na otrzymanie węgla aktywnych o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni, nie powodując równocześnie produkcji ścieków chemicznych. Z tego względu można ją określić jako najbardziej przyjazną środowisku metodą otrzymywania węgla aktywnych

W celu otrzymania węgla aktywnych łądzygi pokrzywy, szałwii, melisy oraz mięty zostały rozdrobione na kawałki o długości 1,5 - 2,0 cm i wysuszone w temperaturze 110 °C. Następnie prekursorzy zostały poddane równoczesnej pirolizie i aktywacji fizycznej z użyciem CO₂ (przepływ 250 ml/min) w temperaturze 800 °C, przez okres 30 min. Po tym czasie produkty aktywacji ostudzono do temperatury pokojowej za pomocą zewnętrznego wentylatora. Otrzymane węgle aktywne poddano charakterystyce powierzchniowej i teksturalnej.

Badania adsorpcyjne z wykorzystaniem jonów Cd(II), polimeru anionowego - poli(kwasu akrylowego) (PAA) oraz polimeru kationowego - polietylenoiminy (PEI). Przeprowadzone badania pozwoliły określić wpływ pH roztworu na wielkość adsorpcji badanych substancji w układach pojedynczych. Sprawdzono również możliwości równoczesnego usuwania jonów kadmu i polimerów jonowych z roztworów wodnych. Ponadto zbadano właściwości elektrokinetyczne węgla aktywnych otrzymanych z prekursorów roślinnych w układach bez oraz w obecności jednego lub dwóch adsorbatów.

Uzyskane adsorbenty charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią (300-600m²/g) oraz znaczną zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych (2-4 mmol/g). Przeprowadzone analizy pozwoliły stwierdzić, że wielkość adsorpcji jonów Cd(II) wzrasta wraz ze wzrostem pH, z kolei w przypadku polimerów jonowych największe pojemności adsorpcyjne uzyskano w niższych wartościach pH. Spośród wszystkich badanych substancji największym powinowactwem do powierzchni materiałów węglowych charakteryzuje się poli(kwas akrylowy). Ponadto wielkość jego adsorpcji wzrasta w układach podwójnych w porównaniu do roztworów pojedynczych. W przypadku kadmu oraz politeylenoiminy wpływ innych substancji na adsorpcję zależy od rodzaju adsorbentu. Na powierzchni węgla aktywnych otrzymanych z szałwii, melisy oraz mięty wielkość adsorpcji substancji kationowych spada w układach podwójnych, z kolei na powierzchni materiału otrzymanego z pokrzywy, charakteryzującego się największą zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych obecność innej substancji ma pozytywny wpływ na adsorpcję jonów Cd(II) oraz cząsteczek PEI.



Czy biosurfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego naprawdę są zdolne obniżyć napięcie powierzchniowe poniżej 30 mN/m ?

Kamil Wojciechowski^{1,2}, Karolina Borucka¹, Jolanta Mierzejewska¹

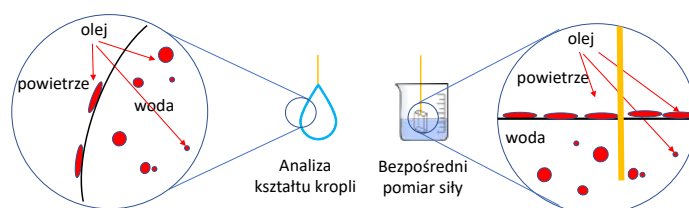
¹Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

²Katedra Chemii Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie

e-mail: kamil.wojciechowski@pw.edu.pl

Mianem biosurfaktantów określa się związki powierzchniowo czynne pochodzenia biologicznego, o bardzo różnorodnej budowie chemicznej. Wytwarzane są one zarówno przez rośliny, jak i bakterie, drożdże czy grzyby. Ich główną fizjologiczną funkcją u mikroorganizmów jest ułatwianie przyswajania nierozpuszczalnych w wodzie substancji odżywczych, np. lipidów. Związki te ze względu na swoje właściwości stały się przedmiotem zainteresowań w kontekście ich wykorzystania nie tylko w przemyśle kosmetycznym, ale również w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, biomedycznym, a nawet naftowym.

W trakcie badań nad pozyskiwaniem biosurfaktantów z drożdży z kolekcji Politechniki Warszawskiej (WUT Yeast Collection) – WUT 65- *Rhodotorula babjevae* i WUT 165- *Rhodotorula graminis* wykazano, że obecność śladów emulsji może być źródłem istotnych artefaktów w trakcie pomiarów napięcia powierzchniowego (Rys. 1). Wyniki uzyskane podczas badań wskazują, że często pojawiające się w literaturze wartości napięcia powierzchniowego oscylujące wokół 30 mN/m mogą być wynikiem zastosowania niepoprawnej metodyki pomiarów [1]. W trakcie prezentacji opisane zostaną przyczyny powstawania błędów w pomiarach napięcia powierzchniowego biosurfaktantów pochodzenia mikrobiologicznego, a także sposoby im zapobiegania.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie roli resztkowej fazy olejowej w powstawaniu artefaktów w pomiarach napięcia powierzchniowego biosurfaktantów mikrobiologicznych

1. K. Wojciechowski, K. Borucka, J. Mierzejewska, *Coll. Surf. B: Biointerfaces*, 2023, 230, 113503



Wpływ procesu sulfonowania na parametry fizykochemiczne oraz potencjał aplikacyjny nanostrukturalnej krzemionki typu KIT-6

Agata Wawrzyńczak¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Silnie rozwinięta powierzchnia właściwa, dobrze zdefiniowane systemy mezoporów o wąskim rozkładzie wielkości i wysokim stopniu ich uporządkowania, jak również stosunkowo wysoka stabilność termiczna i mechaniczna nanostrukturalnych krzemionek sprawiają, że matryce te stanowią doskonałą bazę dla procesów funkcjonalizacji, prowadzących do zróżnicowanych materiałów funkcyjnych, takich jak sorbenty lub katalizatory [1,2].

Krzemionki typu KIT-6, zsyntetyzowane po raz pierwszy w 2003 roku przez grupę badawczą Ryoo, cechuje struktura regularna o symetrii Ia3d [3]. Unikalna sieć trójwymiarowych kanałów jest w stanie zapewnić łatwy i bezpośredni dostęp dla różnych cząsteczek, ułatwiając ich dyfuzję bez blokowania porów. Dlatego też nanostrukturalne materiały krzemionkowe typu KIT-6 modyfikowane grupami sulfonowymi stanowią doskonałą opcję, gdyż mogą zapewnić wystarczająco dużą powierzchnię do zdyspergowania znacznej liczby centrów aktywnych, a także pozwolić na uzyskanie lepszej wydajności i selektywności procesu [4].

Sulfonowane nanostrukturalne materiały krzemionkowe typu KIT-6 zsyntetyzowano metodą zaszczepiania lub współstrącania, wprowadzając różne ilości grup $-SO_3H$. Otrzymane próbki poddano szczegółowej ocenie pod kątem ich parametrów fizykochemicznych, wykorzystując m.in. dyfrakcję rentgenowską (XRD) w zakresie niskokątowym, transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu, spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), rentgenowską spektrometrię fotoelektronów (XPS) oraz analizę elementarną.

Zaobserwowano, że ilość zastosowanego prekursora grup funkcyjnych wyraźnie wpływa na parametry strukturalne i teksturalne materiałów, zwłaszcza tych syntetyzowanych metodą współstrącania. Z kolei próbki modyfikowane metodą zaszczepiania, niezależnie od ilości wprowadzonych grup $-SO_3H$, charakteryzowały się stabilną mezoporowatą strukturą o symetrii Ia3d, charakterystyczną dla nanostrukturalnej krzemionki KIT-6.

Proces sulfonowania wprowadził na powierzchnię krzemionki centra aktywne, które umożliwiły jej wykorzystanie w procesach katalitycznych prowadzonych zarówno w warunkach ogrzewania konwencjonalnego, jak i wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym. Zsyntezowane materiały KIT-6 zostały z powodzeniem zastosowane jako katalizatory m.in. w procesie kondensacji Pechmanna oraz alkilowaniu Friedla-Craftsa, które to reakcje można uznać za jedne z najważniejszych i najprostszych metod syntezy pochodnych kumaryny i tworzenia wiązań węgiel-węgiel w układach aromatycznych. Warto zaznaczyć, że procedury stosowane podczas przedstawianych badań były zgodne z postulatami Zielonej Chemii, ponieważ transformacja prekursora grup funkcyjnych ($-SH$ do $-SO_3H$) odbywała się w obecności H_2O_2 , który uważany jest za utleniacz przyjazny środowisku, natomiast testy katalityczne prowadzono bez rozpuszczalników i w warunkach wspomaganym promieniowaniem mikrofalowym, co pozwoliło uzyskać satysfakcjonujące konwersje reagentów w wyraźnie krótszym czasie.

Podziękowanie dla pani dr Sylwii Chałupniczak za pomoc w realizacji części badań.

1. S. Chałupniczak, I. Nowak, A. Wawrzyńczak, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 2165
2. A. Wawrzyńczak, S. Jarmolińska, I. Nowak, *Cat. Today* 2022, 397-399, 526
3. F. Kleitz, S.H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* 2003, 2136
4. T.T.V. Tran, S. Kongparakul, S. Karnjanakom, P. Reubroycharoen, G. Guan, N. Chanlek, C. Samart, *Mol. Catal.* 2020, 484, 110724

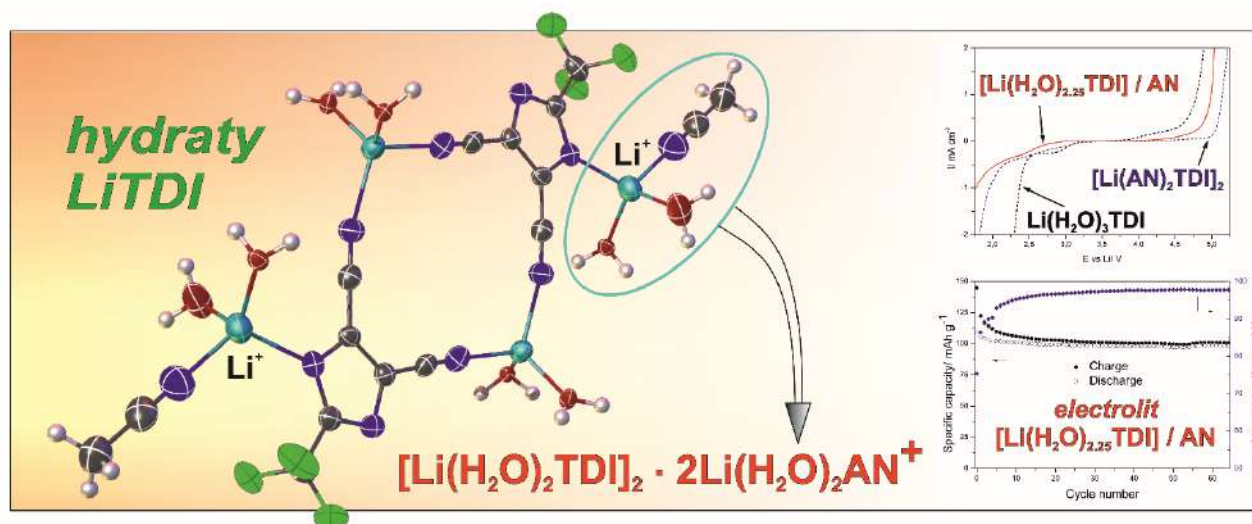


Analiza strukturalna hydratów litowych soli heterocyklicznych jako narzędzie do opracowania nowej klasy elektrolitów wodnych

Maciej Dranka, Michał Fabiański, Aldona Zalewska, Grażyna Z. Żukowska, Władysław Wiczorek

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
e-mail: maciej.dranka@pw.edu.pl.

Szybkemu wzrostowi zapotrzebowania na nowoczesne akumulatory energii towarzyszą intensywne poszukiwania nowych układów, które można zastosować jako elektrolit o coraz lepszych parametrach użytkowych. Kwestię tę próbuje się rozwiązywać zmniejszając zawartość palnych rozpuszczalników organicznych (elektrolity stężone) lub zastępując je wodą (elektrolity wodne). Z tego względu zbadanie wpływu wody i jej roli strukturalnej w formowaniu się hydratów w elektrolitach baterii nabiera coraz większego znaczenia. Zagadnienie to jest istotne z powodu podatności baterii z użyciem bezwodnym elektrolitem na zawilgocenie oraz rosnącego zainteresowania bezpiecznymi, ekologicznymi elektrolitami wodnymi. Interesującą grupą związków pod kątem ich praktycznego zastosowania są sole zawierające pięcioczłonowe aniony heterocykliczne. Struktury krystaliczne hydratów soli LiTDI (TDI: anion 2-trifluorometylo-4,5-dicyanoimidazolowy) o różnym stopniu uwodnienia można otrzymać na drodze kontrolowanej, stopniowej hydrolizy [1]. Woda, konkurując z anionami TDI⁻ o miejsce w sferze koordynacyjnej litu, powoduje reorganizację struktury tworząc przy wysokich stężeniach struktury jonowe. Zbadanie budowy i skomplikowanych przekształceń hydratów pokazuje wysoki potencjał podejścia wykorzystującego badania struktur monokryształów do określenia lokalnej struktury elektrolitów. Poszukiwania motywów strukturalnych hydratów pozwoliły m. in. na wydzielenie ze stężonego układu rozpuszczalników acetonitryl/woda niezwykle obiecującego krystalicznego hydratu LiTDI w formie dikationów litowych (Rys 1.).



Rys. 1. Hydraty LiTDI-acetonitryl zastosowane jako elektrolit w bateriach litowo-jonowych.[2]

Na bazie otrzymanych wyników strukturalnych możliwe było skonstruowanie pierwszego pracującego ogniwa litowo-jonowego z solą heterocykliczną zawierającą wodę [2]. Ogniwo to działało w układzie komercyjnych elektrod LTO/LFP bez konieczności stosowania innych dodatków.

1. M. Dranka, P. Jankowski, G. Z. Żukowska, Snapshots of the Hydrolysis of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate–Glyme Solvates. Impact of Water Molecules on Aggregation Processes in Lithium-Ion Battery Electrolytes, *J. Phys Chem C*, 2018, 122, 3201.
2. M. Dranka, M. Fabiański, A. Zalewska, G. Z. Żukowska, W. Wiczorek; A new concept of ternary aqueous electrolytes based on lithium 4,5-dicyanoimidazolate hydrates; *Energy Storage Materials*, 2024, 70, 103521.



Kompleksy uranylu do funkcjonalizacji sieci bimetalicznych w kierunku sensorów optycznych

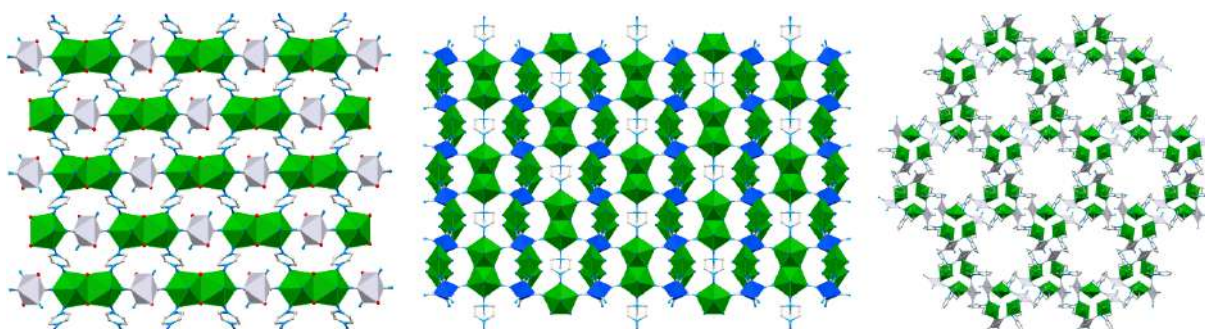
Jakub J. Zakrzewski,¹ Marta Niemiec,¹ Junhao Wang,² Shin-ichi Ohkoshi,³ Szymon Chorazy¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: j.zakrzewski@uj.edu.pl

²Dept. of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japonia

³Dept. of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokio 113-0033, Japonia

Z punktu widzenia nowoczesnej chemii koordynacyjnej, badania nad poszukiwaniem nowych materiałów funkcjonalnych opartych na kompleksach metali należą do najbardziej atrakcyjnych ścieżek badawczych. W zależności od pożądaných właściwości fizycznych, otrzymywane są układy dyskretne w postaci cząsteczek lub klastrów, jak również polimery koordynacyjne, w tym sieci metalo-organiczne (MOF), co pozwala na racjonalne projektowanie wybranych cech materiału.^{1,2} W szczególności, układy koordynacyjne oparte na kompleksach metali wykazują czułość na czynniki zewnętrzne, co jest ścieżką do otrzymywania sensorów. W tym kontekście, czułość właściwości optycznych na temperaturę stanowi postawę nanotermometrii,³ podczas gdy właściwości sorpcyjne wykorzystywane są do otrzymywania sensorów czynników chemicznych z odczytem optycznym,⁴ stanowiącym alternatywę dla typowych materiałów stosowanych w układach elektronicznych. W wymienionych ścieżkach badawczych, podstawę stanowią związki oparte na kompleksach metali bloku d i lantanowców, za to alternatywa w postaci jonów aktynowców ograniczona jest przez ich radioaktywność.⁵ Niemniej jednak, możliwe jest wykorzystywanie względnie stabilnych izotopów, takich jak ²³²Th i ²³⁸U. Oparte na nich związki umożliwiają konstrukcję materiałów niskiej gęstości oraz katalizatorów redukcji małych cząsteczek.^{6,7} Jony uranu tworzą stabilne jednostki UO_2^{2+} , które stanowią podstawę chemii koordynacyjnej aktynowców. Kompleksy oparte na uraniu cechują się silną emisją typu przeniesienia ładunku, lecz są rzadko wykorzystywane do otrzymywania sensorów, np. światła UV.⁸ W tym kontekście, zaprezentujemy serię nowych polimerów koordynacyjnych opartych na jonach UO_2^{2+} i cyjanowych kompleksach metali bloku d (Rys. 1), które zostały wykorzystane do uzyskania czułości na różne czynniki zewnętrzne.



Rys. 1. Przykładowe rzuty strukturalne na nowe funkcjonalne sieci bimetaliczne z kompleksami uranylu.

1. J. J. Zakrzewski, M. Liberka, J. Wang, S. Chorazy, S. Ohkoshi, Chem. Rev. 2024, 124, 5930.
2. H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, Chem. Rev. 2012, 112, 673.
3. J. Wang, J. J. Zakrzewski, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202306372.
4. Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5815.
5. G.-L. Law, et al., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15545.
6. P. Li, et al., Science 2017, 356, 624.
7. M. Falcone, L. Chatelain, R. Scopelliti, I. Živković, M. Mazzanti, Nature 2017, 547, 332.
8. J. Xie, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 7500.



Elektrody TCO jako kluczowe elementy w układach rozpoznawania molekularnego

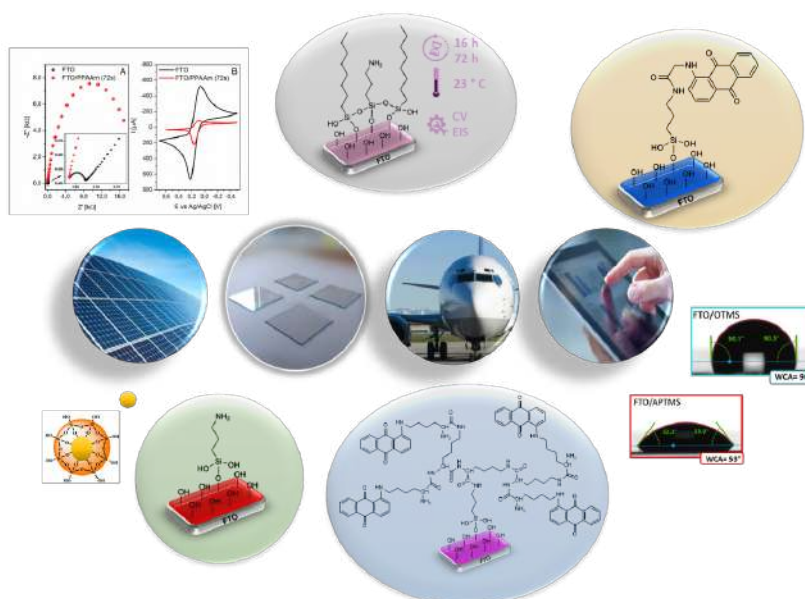
Anna Wcisło, Anna Domaros, Dorota Zarzeczńska, Agata Kowalska, Beata Grobelna

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański; anna.wcislo@ug.edu.pl

Poszukiwanie nowych układów rozpoznawania molekularnego stało się celem współczesnej elektrochemii. Tworzenie matrycy, której właściwości można kontrolować w celu wytworzenia pożądanego sygnału analitycznego, jest istotną częścią opracowywania takich narzędzi. W ostatnich latach chemia materiałów jest jedną z najintensywniej rozwijających się dziedzin nauki. Opiera się ona głównie na syntezie nowych materiałów elektrodowych lub modyfikacji ich powierzchni w celu nadania im określonych właściwości zwiększających ich użyteczność.

Możliwość osadzania na powierzchni układów o specyficznych właściwościach redukujących i utleniających (np. pochodne chinonu), związków posiadających zdolność tworzenia wiązań wodorowych, układów koordynacyjnych i donorowych czy biomolekuł, umożliwiają syntezę specyficznych układów rozpoznawania molekularnego. Dzięki temu przezroczyste tlenki przewodzące znajdują zastosowanie w budowie biosensorów, a także w klasycznych pomiarach elektroanalitycznych do oznaczania związków aktywnych redoks.

Celem prezentowanej pracy była synteza warstw organicznych z wykorzystaniem układów supramolekularnych na przewodzących materiałach elektrodowych oraz charakterystyka ich właściwości istotnych dla zastosowań elektrochemicznych w kontekście tworzenia nowych układów rozpoznawania molekularnego. W ramach badań wykorzystano struktury typu rdzeń-otoczka oraz nanocząstki złota, co pozwoliło na dalsze zwiększenie funkcjonalności i efektywności tych materiałów.



Rys. 1. Badania elektrod TCO: modyfikacje związkami organicznymi, pomiary elektrochemiczne, zwilżalność oraz nanocząstki złote i struktury rdzeń-otoczka.

1. Prodromidis, M.I. *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 4227–4233
2. Niedzialkowski et al. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2020, 323
3. Duffy, G.F.; Moore, E.J. *Analytical Letters*, 2017, 50, 1–32.
4. Wang, P.; Li, S.; Kan, J. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 137, 662–668.
5. Valiūnienė, A.; Kavaliauskaitė, G.; Virbickas, P.; Ramanavičius, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 895, 115473.



Deazaalloxazine derivatives: A three component reaction and their photophysical properties

Naisargi Varma¹, Radek Cibulka², Marek Sikorski¹.

¹Department of Spectroscopy and Magnetism, Adam Mickiewicz University,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań, 61-614, Poland.

²Department of Organic Chemistry, University of Chemistry and Technology,
5, Technická, Praha 6, 166 28, Czech Republic.

Deazaalloxazine is the member of the flavin family. New flavin derivatives have been synthesized using a three component reaction. Photophysical data, such as the quantum yields of; Φ_F fluorescence, Φ_{Δ} singlet oxygen, respective lifetimes, and radiative and non-radiative decay constants, were studied in dimethylformamide (DMF) solvents. The result shows that all new derivatives are efficient sensitizers of singlet oxygen. Data observed in DMF indicate that the highest value of Φ_{Δ} was obtained for 5-CF₃, 7,8-diMeO deazaalloxazine (0.34) while the lowest values of Φ_{Δ} was observed for 5-H, 7,8-diMeO deazaalloxazine (0.12). The singlet oxygen lifetime measured in DMF was 22 μ s.

The transient absorption spectra were analyzed for the deazaalloxazine derivatives in DMF and DMSO solutions with excitation at 410nm. Showing the formation of a transient species with a wide spectral range of 350 to 850 nm. Depletion due to ground state absorption was observed near 420 nm for 5-CF₃, 7,8-diMeO deazaalloxazine. A similar analysis was performed for 5-aryl deazaalloxazine types of flavin derivatives. The triplet lifetimes of the studied compounds in DMF and DMSO were monitored on a microsecond timescale. Results shows that 5-aryl, di-MeO deazaalloxazine derivatives have high photostability than 5-H and 5-CF₃ deazaalloxazine.

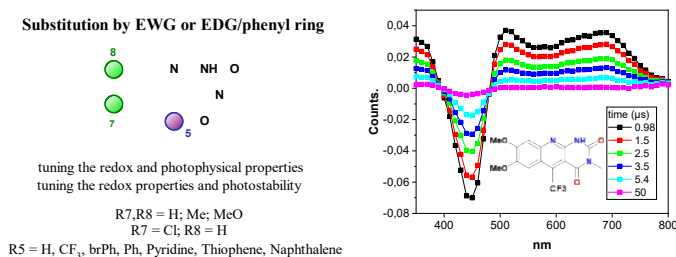


Figure 1; Laser Ex-410nm, 0.41 Abs., laser power energy 3.5mJ, optical path length 1cm, without the presence of oxygen.

Financial support: CEUS-UNISONO 2020/02/Y/ST4/00042 and Weave-UNISONO 2023/05/Y/ST4/ 00062, both from The National Science Centre of Poland (NCN) and by grants 21-14200K and 24-11386K from the Czech Science Foundation.

1. M. Čubiňák, N. Varma, P. Oeser, A. Pokluda, T. Pavlovská, R. Cibulka, M. Sikorski, T. Tobrman, J. Org. Chem. 2023, 88, 218.
2. A. Golczak, D. Prukała, E. Sikorska, M. Gierszewski, V. Cherkas, D. Kwiatek, A. Kubiak, N. Varma, T. Pędziński, S. Murphree, R. Cibulka, L. Mrówczyńska, J. L. Kolanowski & M. Sikorski. Sci Report 2023, 13 13426

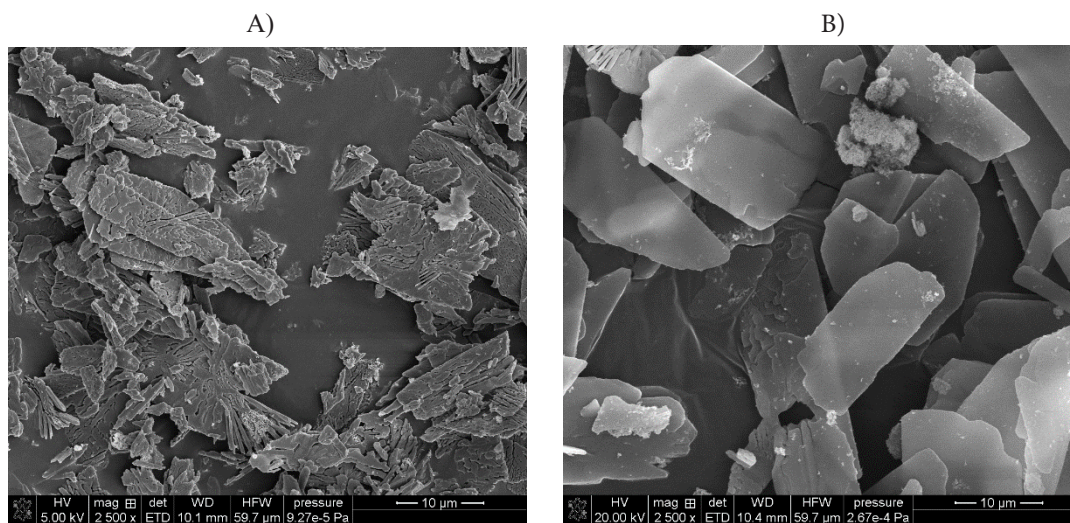


Synteza fosforanu wapnia z wykorzystaniem syntetycznych ścieków przemysłowych z metody Solvaya

Aleksandra Szcześ, Weronika Oleszczuk

Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.
e-mail: aleksandra.szczes@mail.umcs.pl

Ze względu na swoje właściwości powierzchniowe nanocząstki cieszą się dużym zainteresowaniem w różnych dziedzinach i gałęziach przemysłu, m.in. zastosowanie jako materiał wypełniający w produkcji tworzyw sztucznych, gumy, uszczelniaczy, papieru, odżywek i produktów do pielęgnacji urody. Fosforany wapnia to naturalnie występujące minerały o dobrej biokompatybilności i biodegradowalności. Ich nano/mikrocząsteczki są nietoksyczne, biokompatybilne z płynami ustrojowymi, wysoce porowate i mają duży stosunek powierzchni do objętości, co czyni je preferowanymi w wielu zastosowaniach. Fosforany wapnia są minerałami mającymi ogromne znaczenie w bioinżynierii, kosmetyce, rolnictwie, medycynie i uzdatnianiu wód [1]. W proponowanych badaniach przygotowano syntetyczny roztwór ścieków pochodzących z metody Solvay o składzie 1,1M CaCl₂ i 0,95M NaCl, którą wykorzystano jako źródło wapnia do wytrącania nanocząsteczek minerałów [2]. Badano wpływ warunków syntezy na formę krystaliczną oraz morfologię i wielkość otrzymanych kryształów. Zbadano również wpływ jonów Sr²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ oraz saponin ekstrahowanych z orzechów piorących *Sapindus mucorossi* na właściwości otrzymywanych fosforanów wapnia.



Rys. 1. Zdjęcia SEM otrzymanych minerałów otrzymywanych: A) bez dodatków, B) w obecności 5% jonów Sr²⁺.

1. M. Kalbarczy, A. Szcześ, Ceram. Inter. 2021, 47(23), 33687.
2. N. Czaplicka, D. Konopacka-Łyskawa, P. Lewandowska, M. Łapiński, Powder Tech. 2021, 391, 432.



Chromofory organiczne na ferromagnesach lub materiałach 2D: badania spektroskopowe i fotokatalityczne

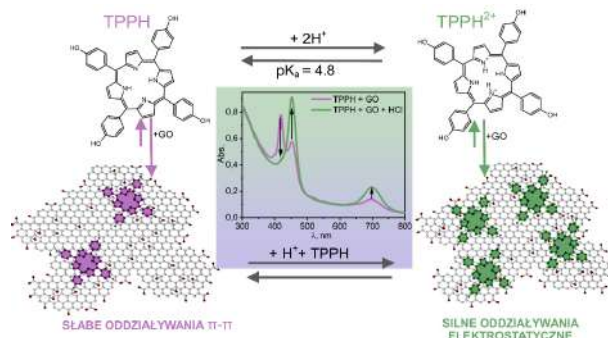
Anna Lewandowska-Andrałojć^{a,b}, Aleksandra Lindner^c, Bronisław Marciniak^{a,b}, Karol Hauza^a,
Ewelina Gacka^b

^aWydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań, Polska,
alewand@amu.edu.pl

^bCentrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Uniwersytetu Poznańskiego 10 Poznań, Polska

^cHelmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research,
Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

Poprzez funkcjonalizację cząsteczek barwników (porfiryny, ksanteny) na materiałach 2D o unikalnych warstwowych strukturach 2D-LM (tlenek grafenu, zredukowany tlenek grafenu, $Ti_3C_2T_x$) lub cienkich warstwach ferromagnetyków (Co/Ni) przygotowano nowe nanomateriały o potencjalnym wykorzystaniu w fotokatalizie (wytwarzanie wodoru, rozkład rodaminy B) czy spintronice [1]. Właściwości otrzymanych materiałów hybrydowych scharakteryzowano za pomocą stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej. Zaobserwowano, że właściwości stanu podstawowego jak i stanów wzbudzonych chromoforów organicznych zmieniają się znacząco w obecności materiału 2D czy ferromagnetyka (przesunięciem pasm absorpcji, skrócenie czasu życia stanu singletowego). Badania wykazały, że stabilność oraz właściwości poszczególnych materiałów hybrydowych zależą od rodzaju podłoża, zastosowanej metody funkcjonalizacji (kowalencyjna vs niekowalencyjna), ładunku barwnika czy pH środowiska [1]. Za pomocą ultraszybkiej spektroskopii absorpcyjnej wykazano zachodzenie fotoindukowanego przeniesienia elektronu ze wzbudzonej cząsteczki porfiryny do tlenku grafenu [2]. Przeprowadzono również badania określające korelację między aktywnością fotokatalityczną a morfologią tlenku grafenu (wielkość i grubość płatków) [3].



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie wpływu obniżenia pH mieszaniny TPPH i GO na równowagę reakcji syntezy nanohybrydy TPPH-GO.

Badania różnych kombinacji materiałów 2D i chromoforów organicznych pozwoliły lepiej zrozumieć związek pomiędzy strukturą materiałów hybrydowych a ich właściwościami (fotoindukowany transfer elektronów, generowanie tlenu singletowego), które są ważne pod kątem możliwych zastosowań w konwersji energii słonecznej lub terapii fotodynamicznej.

Podziękowanie: Praca powstała w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki nr UMO-2020/39/I/ST5/00597

1. A. Lindner, A. Lesniewicz, A. Kolman, D. Larowska-Zarych, B. Marciniak and A. Lewandowska-Andrałojć, J. Mat. Chem. C, 2024, doi.org/10.1039/D4TC00416G
2. D. Larowska, J. O'Brien, M. Senge, G. Burdzinski G., B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, J. Phys. Chem. C, 2020, 29, 15769
3. E. Gacka, L. Majchrzycki, B. Marciniak, A. Lewandowska-Andrałojć, Sci. Rep., 2021, 11 15969

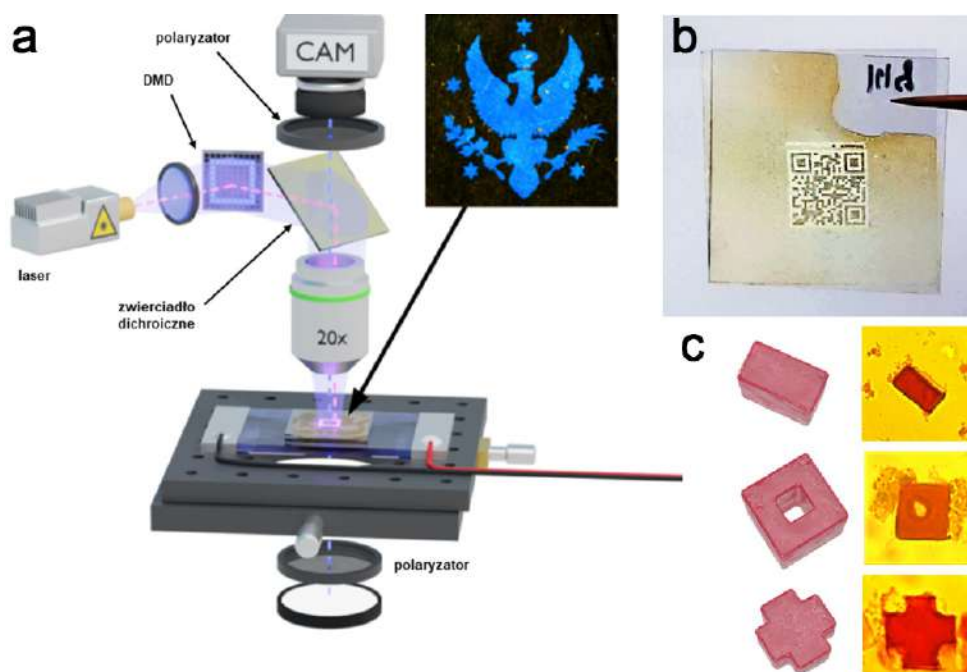


Precyzyjne kształtowanie materii miękkiej za pomocą kontrolowanej iluminacji laserowej

Piotr Szustakiewicz, Julia Chmielewska, Filip Powąła, Dorota Szepke, Wiktor Lewandowski,
Paweł Majewski

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093,
mail: p.szustakiewicz@student.uw.edu.pl

Wykorzystanie precyzyjnego oświetlenia laserowego jest obiecującą metodą pozwalającą na uzyskanie kontroli nad strukturą materii. W ramach prowadzonych przez nas badań skonstruowaliśmy zaawansowany system mikroskopowy wyposażony w układ polaryzatorów zdolny do oświetlenia obszaru próbki w kontrolowany i precyzyjny sposób. Integracja zbudowanego układu z komputerem pozwala na automatyczne dostosowanie oświetlanego obszaru w oparciu o analizę obrazu z kamery. Mając do dyspozycji opisany układ, opracowaliśmy technikę manipulacji skrętnością domen konformacyjnie chiralnych związków ciekłokrystalicznych poprzez kontrolowanie frontu przemiany fazowej a obecnie pracujemy nad innowacyjną metodą manipulacji kształtem kryształów złożonych z hybrydowego materiału DNA-nanocząstki złota.



Rys. 1. Schemat zbudowanego przez nas mikroskopu wyposażonego w układ zdolny do projekcji arbitralnych kształtów lasera na powierzchni próbki (a). Zdjęcie próbki chiralnego związku ciekłokrystalicznej umieszczonej pomiędzy dwoma polaryzatorami z widocznym kodem QR złożonym z domen o przeciwnych skrętnościach (b). Przykłady wyrzeźbionych kryształów hybrydowego materiału DNA-nanocząstki złota (c).

Prowadzone przez nas badania demonstrują potencjał precyzyjnego kierowania światłem lasera w manipulacji strukturą materii, otwierając nowe możliwości w projektowaniu i tworzeniu zaawansowanych materiałów. Wyniki naszych prac mogą znaleźć zastosowanie w licznych dziedzinach, od optoelektroniki po inżynierię materiałową.

1. P. Szustakiewicz, F. Powąła, D. Szepke, W. Lewandowski, P. Majewski, *Unrestricted Chiral Patterning by Laser Writing in Liquid Crystalline and Plasmonic Nanocomposite Thin Films*. **Advanced Materials** 2023, 36, 2310197



Spektroskopia dichroizmu kołowego (CD) w badaniu zjawiska solwatomorfizmu chiralnych aktywnych substancji farmaceutycznych (API)

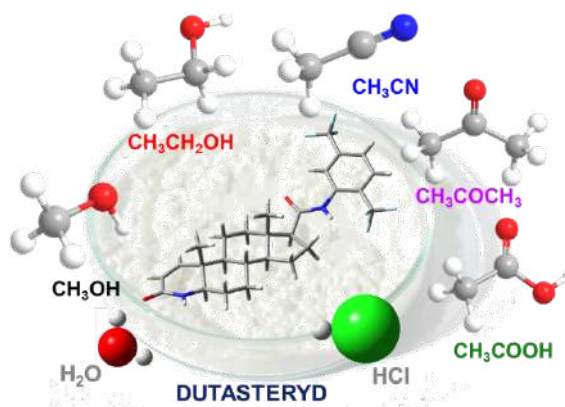
Marcin Górecki

*Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
e-mail: marcin.gorecki@icho.edu.pl*

W wyniku zjawiska solwatacji może dochodzić do powstawania trwałych połączeń między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. Efektem takich oddziaływań międzycząsteczkowych są solwatomorfy, czyli szczególna odmiana związków w stałym stanie skupienia, różniących się ilością/rodzajem przyłączonych cząsteczek rozpuszczalnika. „Wbudowanie” cząsteczek rozpuszczalnika w sieć krystaliczną prowadzi do powstania nowej komórki elementarnej, innej niż tworząca się w przypadku związku niesolwatowanego, co powoduje zmiany we właściwościach fizycznych związku. W przypadku substancji chiralnych, taka zmiana będzie wpływała również na właściwości chiralnoptyczne.

Obecnie solwatomorfy substancji leczniczych z uwagi na dynamiczny rozwój chemii leków są otrzymywane w systematycznych badaniach, a samo zjawisko zyskało na znaczeniu z uwagi na fakt, iż solwatomorfy aktywnych substancji farmaceutycznych (API) wykazują m.in. różną biodostępność, co ma bezpośrednie przełożenie na formę i postać podawanego leku.

W niniejszej prezentacji zostaną przedstawione pierwsze zastosowania spektroskopii dichroizmu kołowego w zakresie oscylacyjnym (VCD) i elektronowym (ECD) do badania zjawiska solwatomorfizmu na przykładzie serii solwatomorfów Dutasterydu, modelowej substancji aktywnej farmaceutycznie (API).¹ Szczególna uwaga zostanie poświęcona zastosowaniu technik mapowania chiralnoptycznego w analizie API,² jak również zostaną nakreślone perspektywy rozwoju tej nowej gałęzi metod chiralnoptycznych w analizie strukturalnej związków nieracemicznych.³



Podziękowanie: Praca finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki „Sonata” nr UMO-2019/35/D/ST4/00394.

1. J. E. Rode, J. Wasilchenko, M. Górecki, *Spectrochim. Acta A*, 2024, 310, 123851.
2. M. Górecki, F. Lipparini, G. Albano, T. Jávorfí, R. Hussain, G. Siligardi, G. Pescitelli, L. Di Bari, *Chem. Eur. J.*, 2022, 28, e2021036.
3. M. Górecki, J. Frelek, *TRAC*, 2021, 144, 116428.



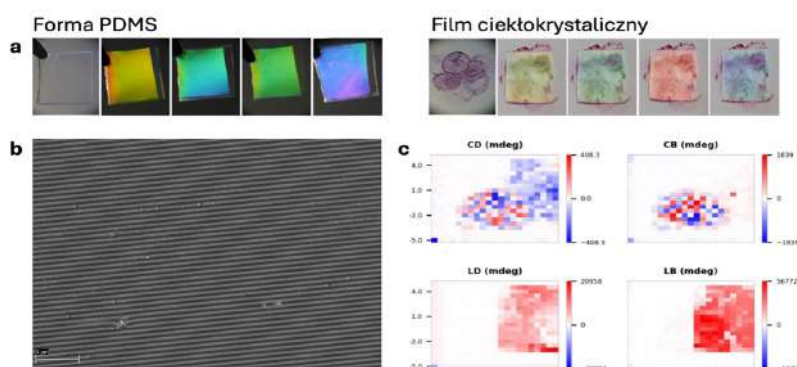
Post-syntetyczne modyfikowanie geometrii powierzchni chiralnych filmów ciekłokrystalicznych metodami miękkiej litografii

Dorota Szepke, Mateusz Zarzeczny, Agustin Mihi, Wiktor Lewandowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: d.szepke@chem.uw.edu.pl

Ciekłokrystaliczne materiały chiralne są w ostatnich latach intensywnie rozwijane ze względu na swój ogromny potencjał w zaawansowanych technologiach optoelektronicznych. Dzięki unikalnym morfologiom, materiały te oddziałują ze światłem spolaryzowanym kołowo, wykazując zarówno selektywną absorpcję światła lewo- bądź prawoskrętnego, jak również kołową luminescencję. Post-syntetyczne modyfikowanie geometrii powierzchni tych filmów pozwala na dalsze dostosowywanie ich właściwości poprzez dostrajanie położenia pasm dichroizmu kołowego (CD)[1] i luminescencji kołowej (CPL)[2], co otwiera nowe możliwości w projektowaniu urządzeń fonicznych.

W ramach tej pracy, modyfikacje powierzchni filmów ciekłokrystalicznych zostały wykonane przy pomocy metody termalnego nanoimprinting, wykorzystując szablony o geometrii linii oraz chiralnych gammadionów na powierzchni form z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS). Proces ten zachodził w podwyższonej temperaturze, aby zapewnić jak najlepszy transfer pożądanego wzoru. Charakterystyka strukturalna otrzymanych filmów została przeprowadzona przy pomocy mikroskopii elektronowej (TEM, SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Szczegółowej analizie poddano właściwości optyczne opracowywanych materiałów, które badano przy pomocy spektroskopii dichroizmu kołowego oraz bardziej precyzyjnie przy zastosowaniu polarymetrii macierzy Mullera.



Rys. 1. (a) Zdjęcia formy PDMS oraz modyfikowanego filmu ciekłokrystalicznego wykazujące efekt opalizowania związany z nanostrukturyzowaną powierzchnią filmów. (b) Zdjęcie SEM filmu ciekłokrystalicznego po procesie strukturyzowania wzorem linii o okresie 500 nm (c) Wynik pomiaru techniką polarymetrii macierzy Muellera na filmie o częściowo strukturyzowanej powierzchni pokazujący różne wkłady zjawisk kołowych oraz liniowych do całkowitej aktywności optycznej filmu.

1. Grzelak, D. et al. Liquid crystal templated chiral plasmonic films with dynamic tunability and mouldability. *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2111280
2. L. Scarabelli et al., *Adv. Mat.* 2022, 34, 37, 2205330



Zróźnicowanie strukturalne soli pirydoksyny z kwasem gentyzynowym i wpływ dihydratu na żywotność plemników knura

Karolina Babjiczuk,^a Anna Komasa,^a Mateusz Gołdyn,^{b,c} Elżbieta Bartoszak-Adamska,^{c*}
Daria Larowska-Zarych,^e Paulina Lipińska,^f Ewa Sell-Kubiak,^f Ewelina Warzych^f

^aZakład Produktów Bioaktywnych, Wydział Chemii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;

^bZakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych, CZT, UAM, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań;

^cZakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;

^eInstytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa;

^fKatedra Genetyki i Podstaw Hodowli Zwierząt, Uniwersytet Przyrodniczy,

ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań

e-mail: *e-mail: ela@amu.edu.pl

Jedną z dróg w projektowaniu nowych leków jest otrzymywanie soli lub kokryształów ze znanymi już farmaceutykami. Takie połączenia mogą wykazywać lepszą stabilność czy rozpuszczalność, a co za tym idzie, lepszą biodostępność¹.

Kontynuując nasze badania nad kompleksami pirydoksyny (PN)², jednej z form witaminy B₆, otrzymaliśmy jej sole z kwasem 2,5-dihydroksybenzoesowym (gentyzynowym; 25DHBA). Z uwagi na zdolność do bycia zarówno donorem jak i akceptorem protonu oraz aktywność biologiczną (m. in. właściwości przeciwutleniające³), 25DHBA jest chętnie wykorzystywany do otrzymywania nowych soli i kokryształów farmaceutycznych⁴. Razem z PN tworzy cztery różne formy soli: dwa bezwodne polimorfy (I, II), monohydrat (III) i dihydrat (IV). Przeprowadzono pomiary dyfraktometryczne dla monokryształów I – IV oraz wykonano widma IR soli I, II i IV (forma III ulega rozkładowi w warunkach otoczenia). Rentgenowska analiza strukturalna wykazała tworzenie się kompleksów jonowych, na co wskazywały wybrane parametry geometryczne (kąt walencyjny C-N-C w pierścieniu aromatycznym pirydoksyny oraz długości wiązań C-O w grupie COO⁻). Istotną rolę w aranżacji cząsteczek w sieci krystalicznej odgrywają wiązania wodorowe N-H...O oraz O-H...O, a dodatkową stabilizację zapewniają oddziaływania $\pi \cdots \pi$ między PN a 25DHBA.

Ponieważ dihydrat (IV) powstawał najczęściej i z najlepszą wydajnością, został wykorzystany do badań biologicznych nad wpływem w/w związku na żywotność i jakość plemników knurów trzech ras. W standardowej procedurze inseminacji u trzody chlewnej plemniki są przechowywane w obniżonej temperaturze (15-17°C) przez ok. 3 do 5 dni. W niniejszym doświadczeniu analizowano ruchliwość plemników techniką CASA w dniu pobrania nasienia oraz w kolejnych trzech dniach przechowywania w standardowych warunkach. Testy przeprowadzono dla trzech stężeń dihydratu (IV) 2, 4 i 6 mM i porównywano je z grupą kontrolną (0 mM). Wykazano, iż wpływ dihydratu (IV) jest zależny od rasy samców, co oznacza, iż prawdopodobnie właściwości biologiczne nasienia mają w tej interakcji kluczowe znaczenie. Ponadto stwierdzono, iż stężenia 2 i 4 mM mogą mieć pozytywny wpływ na przedłużenie żywotności plemników. Może to wynikać z faktu, iż pirydoksyna jest szeroko opisywanym w literaturze czynnikiem chroniącym plemniki przed reaktywnymi formami tlenu. Przedstawione wyniki pozwalają na stwierdzenie, iż dihydrat (IV) może być rozważany jako potencjalny suplement stosowany podczas przechowywania nasienia w procedurze inseminacji trzody chlewnej.

1. D. Gupta, D. Bhatia, V. Dave, V. Sutariya, S. Varghese Gupta, *Molecules* 2018, 3, 1719
2. A. Komasa, K. Babjiczuk, Z. Dega-Szafran, M. Gołdyn, E. Bartoszak-Adamska, M. Szafran, G. Cofta, *J. Mol. Struct.* 2022, 1251, 131773
3. F. Abedi, B. M. Razavi, H. Hosseinzadeh, *Phytother. Res.* 2020, 34, 729–741
4. N. Kumar, N. Goel, *Biotechnol. Rep.* 2019, 24, e00370



Badania spektroskopowe, strukturalne i teoretyczne kompleksu amantadyny z kwasem kwadratowym

Anna Komasa,^a Zofia Dega-Szafran,^a Mateusz Gołdyn,^{b,c} Elżbieta Bartoszak-Adamska,^{c,*}
Wirginia Cholewińska,^a Daria Larowska-Zarych,^d Grzegorz Cofta^c

^aZakład Produktów Bioaktywnych, Wydział Chemii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;

^bZakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych, CZT, UAM, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań;

^cZakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;

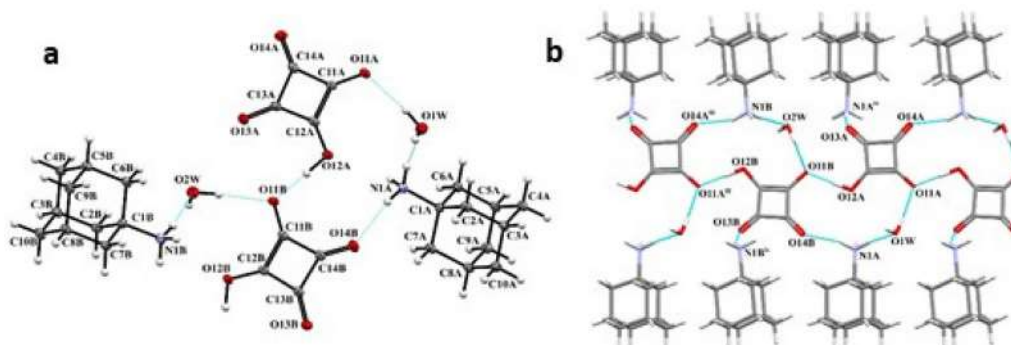
^eInstytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa;

^dKatedra Chemicznej Technologii Drewna, Wydział Leśny i Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy,
ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań

e-mail: *e-mail: ela@amu.edu.pl

Amantadyna AMD (1-adamantylamina) jest aminową pochodną adamantanu. Wykorzystywana jest jako lek przeciwwirusowy przeciwko grypie typu A, w terapii choroby Parkinsona i w leczeniu depresji. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie stosowana jest w formie chlorowodoru. W celu poprawy właściwości biologicznych, stabilności termicznej, a przede wszystkim rozpuszczalności syntezowane są kompleksy amantadyny z kwasami o zróżnicowanej strukturze.¹

Celem prezentowanych badań była synteza kompleksu amantadyny z kwasem kwadratowym (AMD·SQ·H₂O) oraz jego charakterystyka za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich i spektroskopii w podczerwieni.



Rys. 1. a) Reprezentacja ORTEP otrzymanego kompleksu AMD·SQ·H₂O. Elipsoidy drgań termicznych wykreślono z prawdopodobieństwem 50%; b) Fragment sieci krystalicznej kompleksu AMD·SQ·H₂O.

AMD·SQ·H₂O krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej *P* z *Z'*=2. Część asymetryczna składa się z dwóch niezależnych kationów amantadyny (AMDH⁺), dwóch monoanionów kwasu kwadratowego (HSQ⁻) oraz dwóch cząsteczek wody (Rys. 1a). Aniony kwasu kwadratowego łączą się w zygzakowaty łańcuch α poprzez krótkie wiązania O–H···O (Rys. 1b). Cząsteczki wody znajdujące się w kanałach pełnią rolę donorów i akceptorów, a kationy amantadyny oddziałują z nimi poprzez wiązania wodorowe N–H···O. W widmie FT-IR występuje szeroka absorpcja ze środkiem ciężkości przy 1316 cm⁻¹ pochodząca od drgań rozciągających O–H w krótkich wiązaniach wodorowych utworzonych pomiędzy cząsteczkami kwasu kwadratowego. Przeprowadzono charakterystykę oddziaływań, wykorzystując obliczenia teorii funkcjonału gęstości oraz metodę QTAIM. Porównano doświadczalne widma w podczerwieni z obliczonymi. Dodatkowo zbadano stabilność termiczną kompleksu oraz właściwości fungistatyczne względem grzybów rozkładających drewno.

1. Martins, I. C. B.; Sardo, M.; Alig, E.; Fink, L.; Schmidt, M. U.; Mafra, L.; Duarte, M. T. *Crystal Growth & Design* 2019, 19 (3), 1860–1873.



Wpływ naturalnych filtrów UV na mikrostrukturę, właściwości fizykochemiczne i promieniochronne emulsji kosmetycznych

Anita Bocho-Janiszewska

Katedra Chemii Przemysłowej, Wydział Chemii Stosowanej, Uniwersytet Radomski

Głównym składnikiem w recepturze kosmetyków, odpowiadającym za właściwości promieniochronne, są filtry UV. Obecnie komercyjnie stosowane są dwa rodzaje filtrów: nieorganiczne (fizyczne) oraz organiczne (chemiczne). Mechanizm działania filtrów nieorganicznych jest oparty na typowym fizycznym odbijaniu i rozpraszaniu promieniowania, podczas gdy filtry organiczne działają głównie jako absorbery promieniowania. Oba rodzaje filtrów mają swoje ograniczenia w stosowaniu związane z niską skutecznością, możliwą fototoksycznością lub fotouczuleniem. Mogą również niekorzystnie wpływać na środowisko naturalne. Dlatego cały czas prowadzone są intensywne poszukiwania skutecznych i ekologicznych filtrów UV.

Ze względu na panujący obecnie trend związany ze zrównoważonym rozwojem i dbałością o stan środowiska naturalnego, najbardziej odpowiednią alternatywą dla syntetycznych filtrów UV są surowce pochodzenia naturalnego, zarówno mineralne jak i roślinne. Jedną z propozycji, która wpisuje się w ten ekologiczny kurs, jest zastosowanie ekstraktów roślinnych jako substancji wspomagających fotoprotekcję. Ekstrakty roślinne zawierają wiele związków zawierających m. im. pierścienie aromatyczne i inne grupy funkcyjne, które mają zdolność absorpcji promieniowania w zakresie UV. Ponadto składniki roślinne zwykle wykazują również silne właściwości przeciwutleniające. Dlatego te naturalne produkty mogą być bardziej korzystne jako składniki promieniochronne w kosmetykach do opalania.

W niniejszej pracy badano właściwości emulsji kosmetycznych zawierających naturalne filtry UV oraz, jako substancje wspomagające, ekstrakty roślinne o różnym potencjale przeciwutleniającym. Analizowano wpływ dodatków na strukturę, właściwości fizykochemiczne i promieniochronne emulsji kosmetycznych.

Podziękowanie: Badania zrealizowano w ramach pracy badawczej (nr 3086/182/P): Opracowanie receptur i technologii wytwarzania innowacyjnych kosmetyków, produktów aptecznych, produktów chemii gospodarczej i przemysłowej, realizowanej ze środków na działalność statutową Wydziału Chemii Stosowanej (Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego).



Wpływ stężenia peptydów amyloidowych A β (29-42) i A β (25-35) na ich oddziaływania z membranami lipidowymi

Aleksandra Drajkowska, Andrzej Molski

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.
e-mail: aledra@amu.edu.pl

Nieprawidłowe gromadzenie się białek amyloidowych w mózgu jest ściśle związane z rozwojem chorób neurodegeneracyjnych. Mimo, że patogeneza chorób neurodegradacyjnych była i jest przedmiotem licznych badań, wciąż brak jest skutecznych form leczenia tych chorób [1]. Obiektem badań są między innymi fragmenty białek A β , których agregaty naruszają oraz uszkadzają błonę komórkową neuronów.

Aby lepiej zbadać mechanizmy agregacji peptydów na poziomie atomowym, wykorzystuje się m.in. metody dynamiki molekularnej. Nasze wcześniejsze symulacje komputerowe pokazały, że przy niskim stężeniu peptydów, tj. przy niskim stosunku liczby peptydów (P) do liczby lipidów (L), krótkie fragmenty peptydów A β , takie jak A β (25-35), wykazują słabe oddziaływania peptyd-peptyd i peptyd-lipid, co prowadzi do odwracalnej agregacji peptydów na powierzchni błony [2].

Prezentowane wyniki pokazują wpływ podwyższonego stężenia peptydów amyloidowych A β (29-42) i A β (25-35) na zdolność do agregacji i tworzenia klastrów trans-membranowych w obecności błon lipidowych dipalmitoilofosfatydylocholiny (DPPC) oraz palmitoiloleoilofosfatydylocholiny (POPC). Symulowane układy składały się ze 196 peptydów umieszczonych po obu stronach dwuwarstw lipidowych, przy P:L=1:6,9. Fragment A β (29-42) wykazuje silne oddziaływania peptyd-peptyd i peptyd-lipid, które prowadzą do spontanicznego powstawania klastrów trans-membranowych. Fragment A β (25-35) tworzy stabilne agregaty na powierzchni membrany, lecz nie tworzy spontanicznie klastrów trans-membranowych.

1. T.P.J. Knowles, M. Vendruscolo, Christopher M. Dobson, *The amyloid state and its association with protein misfolding diseases*, Nat. Rev. Mol. Cell. Biol. 15 (2014) 384–396.
2. A. Drajkowska, A. Molski, *Aggregation and partitioning of amyloid peptide fragments in the presence of a lipid bilayer: a coarse grained molecular dynamics study*. Biophys Chem. (2023); 300:107051.



Wpływ parametrów syntezy na właściwości fizykochemiczne etosomów

Jagoda Chudzińska, Agata Wawrzyńczak, Agnieszka Feliczak-Guzik

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;
e-mail: agaguzik@amu.edu.pl*

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszą się oparte na lipidach, pęcherzykowe systemy dostarczania leków. Wśród nich wymienić można liposomy lub etosomy, które umożliwiają dostarczanie substancji aktywnych, zarówno o charakterze hydrofilowym, jak i hydrofobowym.

Celem przedstawianej pracy była optymalizacja parametrów syntezy nowoczesnych nośników substancji aktywnych – etosomów, czyli materiałów złożonych z alkoholu (zazwyczaj, według dostępnych do tej pory danych literaturowych, etanolu), fosfolipidów i wody [1]. Modyfikacja obejmowała: (i) zastosowanie różnych alkoholi (etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, tert-butanol), (ii) użycie mieszaniny wyżej wymienionych alkoholi, (iii) zmianę stężenia fosfolipidu (2,5% wag. i 5% wag.), (iv) dodanie glikolu (propylenowego, etylenowego lub butylenowego), (v) zmianę stężenia dodanego glikolu (5% wag., 10% wag., 15% wag.) oraz (vi) dodanie środka powierzchniowo czynnego (Tween 80 lub Mirasoft SL L60).

Poprzez pomiar potencjału Zeta, bezpośrednio po przygotowaniu próbki, po 24 godzinach i po 14 dniach przechowywania próbki w lodówce, określono stabilność wszystkich otrzymanych materiałów. Dodatkowo, wybrane próbki poddano analizie wielkości cząstek (DLS - dynamiczne rozpraszanie światła) i obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Wstępne wyniki przeprowadzonych badań sugerują, że dotychczas niestosowane w syntezie etosomów monohydroksylowe alkohole liniowe pozytywnie wpływają na stabilność otrzymanych układów w stosunku do etosomów na bazie alkoholu etylowego. Dodatek glikolu propylenowego zwiększa stabilność przygotowanych nośników.

1. Jafari, S. Daneshamouz, . Ghasemiyeh, S. Mohammadi-Samani, J. Liposome Res. 2023, 33, 34.



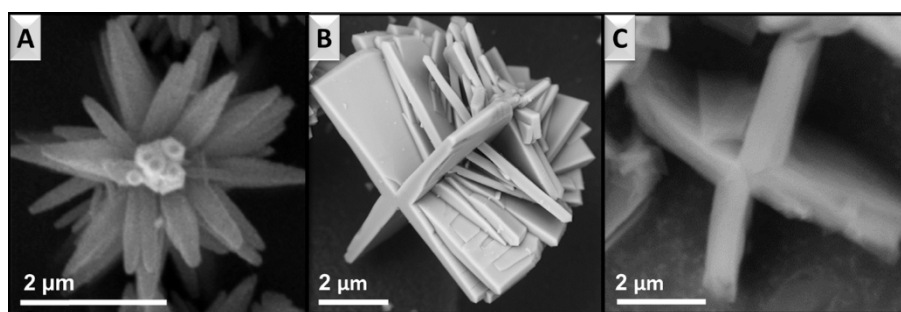
Zeolitowe struktury imidazolowe jako prekursorzy węglowych i hierarchicznie porowatych adsorbentów barwników kationowych

Aleksander Ejsmont, Agata Jankowska, Joanna Gościńska

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Zakład Technologii Chemicznej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: joanna.goscianska@amu.edu.pl*

Z uwagi na rosnący poziom zanieczyszczenia środowiska barwnikami z przemysłu tekstylnego, farmaceutycznego i spożywczego, istnieje pilna potrzeba doskonalenia obecnych oraz opracowania nowych, skutecznych adsorbentów węglowych. Zeolitowe struktury imidazolowe (ZIF) należące do rodziny sieci metalo-organicznych (MOF) w ostatnich latach stały się szeroko badanymi prekursorami węgla, ze względu na możliwość uzyskania materiałów o wysokich powierzchniach właściwych, unikatowej morfologii cząstek, dużej zawartości azotu oraz bogatej chemii powierzchni [1]. Jednakże, są one głównie mikroporowate, co ogranicza efektywną adsorpcję większych cząsteczek. W związku z tym, celem naszych badań była preparatyka materiałów węglowych o podwójnym systemie porów przy wykorzystaniu ZIFów opartych na cynku, bez konieczności post-syntetycznej aktywacji lub modyfikacji [2]. Opracowano dwie strategie krystalizacji ZIF. W pierwszej, zastosowano tlenki cynku w postaci nanocząstek oraz o morfologii kwiatów jako alternatywne źródła metalu. W drugiej, przekształcono sieć ZIF-8 w jej fazę pseudopolimorficzną (ZIF-CO₃-1) na drodze hydrolizy DMF. Wysokotemperaturowa karbonizacja (1000°C) ZIFów umożliwiła całkowite usunięcie cynku zwiększając porowatość węgla dzięki migracji metalu, a także rozkładowi łącznika węglanowego do tlenku węgla(IV). W tym procesie jednocześnie nastąpiło generowanie kwasowych tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni materiałów.

Otrzymane węgle charakteryzowały się dużym udziałem mezoporów w zakresie 31–67%, oraz powierzchniami właściwymi od 228 do 1496 m²/g. Posiadały cząstki o morfologii pustych sfer, połączonych brył lub wiatraków (Rys. 1). Wykazano, że węgle o hierarchicznej porowatości mają wysokie pojemności sorpcyjne względem barwników kationowych (zasadowych), takich jak auramina-O (544 mg/g) i zieleń brylantowa (395 mg/g). Mechanizm adsorpcji opierał się na oddziaływaniach elektrostatycznych, π - π oraz wiązań wodorowych, co jest wynikiem obecności kwasowych tlenowych grup funkcyjnych i azotowych centrów adsorpcyjnych na powierzchni węgla.



Rys. 1. Zdjęcia SEM kwiatopodobnego tlenku cynku (A), zeolitowej struktury imidazolowej ZIF-CO₃-1 (B) oraz materiału węglowego o morfologii wiatraków (C).

1. D. Liu, W. Gu, L. Zhou, L. Wang, J. Zhang, Y. Liu, J. Lei, Chem. Eng. J. 2022, 427, 131503.
2. A. Ejsmont, S. Dutta, A. Jankowska, S. Wuttke, J. Goscińska, Chem. Mater. 2024, 36, 4468.



Opracowanie inteligentnego detergentu na bazie niejonowych związków powierzchniowo czynnych czułych na zmiany temperatury kąpieli myjącej

Zofia Hordyjewicz-Baran¹, Tomasz Wasilewski², Natalia Stanek-Wandzel¹,
Magdalena Zarębska¹, Artur Seweryn², Marcin Łukasiewicz³

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.*

²*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom.*

³*InventionBio S.A., ul. Jakóba Hechlińskiego 4, 85-825 Bydgoszcz
e-mail: zofia.hordyjewicz@icso.lukasiewicz.gov.pl*

Obawy dotyczące bezpieczeństwa żywności związane z pozostałościami pestycydów na owocach i warzywach stały się istotnym problemem społecznym. Aby zminimalizować ryzyko zdrowotne szczególnie ważne jest dokładne mycie tych produktów przed ich spożyciem.

W toku prowadzonych badań opracowano skuteczne i bezpieczne detergenty do mycia owoców i warzyw, wykorzystując zmianę właściwości niejonowych związków powierzchniowo czynnych w zależności od temperatury roztworu. W przeprowadzonych pracach zbadano wpływ składu kompozycji związków powierzchniowo czynnych na punkt zmętnienia, podkreślając krytyczną rolę odpowiedniego składu mieszaniny surfaktantów w osiągnięciu pożądaných właściwości.

Dla wybranych układów związków powierzchniowo czynnych o ściśle określonej temperaturze zmętnienia przeprowadzono badania wpływu zmiany temperatury na właściwości fizykochemiczne modelowych kąpieli myjących, w tym napięcia powierzchniowego, wielkości agregatów, właściwości solubilizacyjnych i zdolność pienienia. Uzyskane wyniki były kluczowe w opracowaniu innowacyjnych preparatów do mycia owoców i warzyw. Zrozumienie zachowania mieszaniny niejonowych związków powierzchniowo czynnych w zależności od temperatury pozwoliło na opracowanie „inteligentnej formuły” detergentów, dostosowanej do warunków mycia, oferując podniesienie bezpieczeństwa żywności.

Podziękowanie: Badania współfinansowane przez UE ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020. Projekt realizowany w ramach konkursu NCBR: Projekty aplikacyjne: POIR.04.01.04-00-0112/19-00.



Wykorzystanie ekstrakcji micelarnej w procesie projektowania cennych surowców kosmetycznych z wykorzystaniem produktów ubocznych powstających przy uprawie winorośli

Zofia Hordyjewicz-Baran¹, Tomasz Wasilewski², Natalia Stanek-Wandzel¹, Magdalena Zarębska¹,
Magdalena Tomaka¹

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.*

²*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom.
e-mail: zofia.hordyjewicz@icso.lukasiewicz.gov.pl*

W dzisiejszych czasach przemysł kosmetyczny przeżywa dynamiczny rozwój, co powoduje zwiększone zapotrzebowanie na nowe składniki, szczególnie te pochodzące z naturalnych źródeł. Naukowcy coraz częściej kierują swoją uwagę w stronę wykorzystania odpadów produkcyjnych lub rolniczych jako źródła wartościowych surowców kosmetycznych.

Odpady pochodzące z upraw winorośli, bogate między innymi w związki bioaktywne, witaminy i błonnik, stanowią obiecujące źródło cennych kosmetycznych składników i są przedmiotem wielu badań. Poszukiwanie substancji bioaktywnych w alternatywnych organach roślinnych, takich jak młode pędy lub liście, nabiera coraz większego znaczenia. Badania naukowe potwierdziły obecność związków prozdrowotnych i przeciwutleniających w tych częściach roślin [1].

Pąki winorośli, pozyskiwane z odpadowych pędów, wyciętych z krzewów winorośli w okresie zimowym podczas zabiegów pielęgnacyjnych, stanowią cenny rezerwuar fitochemikaliów do zastosowania w produkcji kosmetyków. W prezentowanej pracy przeprowadzono badania nad procesem otrzymania związków bioaktywnych z tych części roślin z zastosowaniem ekstrakcji micelarnej.

Wykazana aktywność biologiczna związków pochodzących z pąków winorośli korzystnie pozycjonuje je jako źródła bioaktywnych składników do zastosowań kosmetycznych, oferując skuteczną i przyjazną dla środowiska alternatywę dla postępowania z powstałymi pozostałościami powstającymi podczas upraw winorośli.

1. T. Wasilewski, Z. Hordyjewicz-Baran, M. Zarębska, N. Stanek, E. Zajszy-Turko, M. Tomaka, T. Bujak, Z. Nizioł-Łukaszewska, *Molecules* 2022, 27, 2444



(Nie)rozdzielalne związki chiralne: porównanie właściwości termicznych, strukturalnych oraz dynamiki molekularnej enancjomerów flurbiprofenu i ich mieszaniny racemicznej

Paulina Jesionek^{1,2*}, Barbara Hachuła¹, Karolina Jurkiewicz³, Patryk Włodarczyk⁴, Marek Hreczka^{4,5}, Kamil Kamiński³, Ewa Kamińska²

¹*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice*

²*Katedra i Zakład Farmakognozji i Fitochemii, Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec*

³*Instytut Fizyki, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*

⁴*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice*

⁵*Katedra Mechatroniki, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 10A, 44-100 Gliwice*
e-mail: *e-mail: paulina.jesionek@us.edu.pl

W ostatnich latach związki chiralne, tj. enancjomery (izomery *R*- i *S*-), a także ich mieszanina racemiczna, są przedmiotem intensywnych badań w wielu dziedzinach nauki, w tym w chemii, fizyce i farmacji. Wynika to z faktu, że pomimo znacznego podobieństwa właściwości fizykochemicznych enancjomerów, mogą one znacząco różnić się właściwościami biologicznymi, toksykologicznymi i farmakokinetycznymi.

Szczególne uwagi naukowców skupiona jest na kwasach 2-arylopropionowych, tzw. profenach (np. ibuprofenie (IBP), ketoprofenie (KTP) czy flurbiprofenie (FLP)) - jednych z najpopularniejszych aktywnych składników farmaceutycznych (APIs) o właściwościach przeciwzapalnych oraz przeciwbólowych. Ze względu na obecność grupy karboksylowej zdolnej do tworzenia wiązań wodorowych w bliskim sąsiedztwie chiralnego atomu węgla (co może wpływać na przestrzenną organizację molekularną, czy zjawisko samoorganizacji), grupa tych związków jest dokładnie badana z fizycznego, chemicznego i farmaceutycznego punktu widzenia.

Celem przeprowadzonych badań była charakterystyka właściwości termicznych, struktury wewnętrznej (atomowej) oraz dynamiki molekularnej (w ciśnieniu atmosferycznym i podwyższonym) *R*-, *S*- i *RS*- FLP. Istotny aspekt stanowiły wyniki symulacji dynamiki molekularnej oraz obliczenia DFT. Na podstawie zebranych termogramów, dyfraktogramów, widm w podczerwieni i dielektrycznych stwierdzono, że enancjomery badanej API mają właściwości bardzo podobne do racematu. Jednak głębsza analiza wysokociśnieniowych danych dielektrycznych ujawniła nieoczekiwane różnice w objętości aktywacji pomiędzy *R*-, *S*- i *RS*- FLP. Dalsze symulacje dynamiki molekularnej pozwoliły przypisać tę szczególną cechę większej populacji małych klastrów (di, tri- i tetramerów) w czystych enancjomerach. Natomiast obliczenia DFT ujawniły bardzo specyficzne i silne oddziaływania F - Π , które mogą kontrolować lokalne uporządkowanie molekularne w przechłodzonej fazie ciekłej i krystalicznej badanych związków.

Podziękowanie: Badania te zostały w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu: OPUS 21 nr 2021/41/B/NZ7/01654.

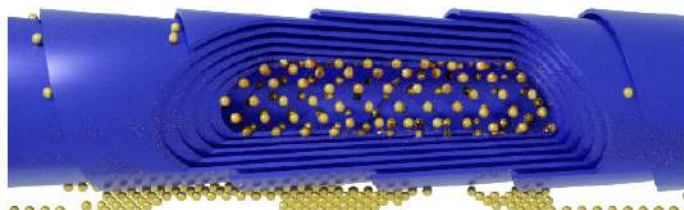


Materiały hybrydowe o dynamicznie kontrolowanych właściwościach

Agnieszka Jędrych, Mateusz Pawlak, Ewa Górecka, Wiktor Lewandowski, Michał Wójcik

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: ajedrych@chem.uw.edu.pl*

Nowoczesne technologie optoelektroniczne wymagają maksymalnej miniaturyzacji bez uszczerbku dla jakości odpowiedzi optycznej, precyzyjnej kontroli organizacji oraz skutecznej i szybkiej reakcji na bodźce zewnętrzne^{1,2}. Wśród bogatego repertuaru czynników zewnętrznych wpływających na stan nanomateriału niezwykle interesujące wydaje się światło, ponieważ dostarczane jest ono z dużą dokładnością przestrzenną i czasową³. Ponadto, możliwe jest przełączanie zamkniętych układów bez wprowadzania żadnych zanieczyszczeń chemicznych⁴.



Rys. 1. Model otrzymanego materiału hybrydowego.

W naszym laboratorium opracowaliśmy technologię otrzymywania materiałów hybrydowych na bazie fotoprzełączalnych i termotropowych ciekłych kryształów oraz nanocząstek. Zaproponowane podejście pozwoli na uzyskanie wielofunkcyjnych materiałów optoelektronicznych. Ponadto, właściwości chiroptyczne mogą ulegać dynamicznym zmianom pod wpływem temperatury i/lub światła. Materiał organiczny spontanicznie tworzy supramolekularne, puste w środku nanorurki, które w dalszym kroku służą jako „nanokapilary” dla nanocząstek złota (Rysunek 1). Obecność ugrupowania azowego w strukturze molekularnej cząsteczki matrycy umożliwia odwracalne topienie materiału w wyniku absorpcji światła UV w cienkiej warstwie (bez obecności rozpuszczalnika). Co więcej, materiały wykazują silny dichroizm kołowy związany ze wzbudzeniami plazmonowymi i organicznymi.

Podziękowanie: Badania zrealizowano dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu Opus (501-D112-66-0006376).

1. Pastoriza-Santos, I., Kinnear, C.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Nat. Rev. Mater.* 2018, 3 (10), 375–391
2. Siampour, H.; Kumar, S.; Davydov, V. A.; Kulikova, L. F.; Agafonov, V. N.; Bozhevolnyi, S. I., *Light Sci. Appl.* 2018, 7, 611.
3. Grzelczak, M., Vermant, J., Furst, E.M., and Liz-Marzán, L. M., *ACS Nano* 2010, 4, 7, 3591–3605
4. Klajn R., *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 148-184.

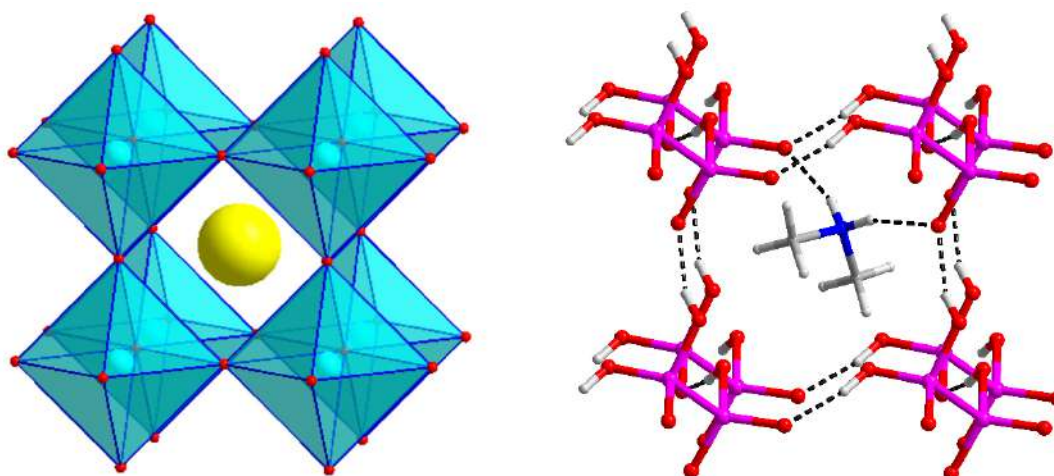


Sole kwasu hypodifosforowego o strukturze typu perowskitowego

Vasyl Kinzhybalo^a, Daria Budzikur-Maciąg^b, Paulina Kurowska^b, Katarzyna Słepokura^b

^aInstitut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, ^bWydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław.
e-mail: kinzhybalo@gmail.com

W literaturze naukowej przyjęło się określanie regularnych struktur klatkowych mianem perowskitowych, a związków, krystalizujących w tego typu strukturach – perowskitami. Perowskity to związki o ogólnym wzorze ABX_3 tworzące trójwymiarowe sieci z sześciowiązalnymi elementami B obsadzającymi naroża sześcianu, połączonych ze sobą przez mostkowe elementy X , ułożone na środkach krawędzi. Każda luka klatki „wiąże” element A . Perowskity zysują swoją ponadprzeciętną w ostatnich latach popularność szerokiemu wachlarzowi posiadanych przez nie właściwości fizykochemicznych. Wynikają one właśnie z charakterystycznego ułożenia elementów budulcowych w strukturze krystalicznej perowskitów oraz zdolności do dalekozasięgowego przekazywania oddziaływań za pośrednictwem trójwymiarowej sieci. Perowskity stały się podręcznikowym przykładem ilustrującym tzw. trójkąt chemii materiałowej: skład \leftrightarrow struktura \leftrightarrow właściwości. W związku z tym ciągle poszukuje się nowych grup materiałów o strukturze perowskitowej [1,2]. Przedstawiona zostanie nowa klasa związków o strukturze perowskitowej – organiczne i nieorganiczne sole kwasu hypodifosforowego o ogólnym wzorze $A^+(H_3P_2O_6^-)$. Stanowią one wyjątkowy przykład perowskitowych układów dwukomponentowych (Rys. 1).



Rys. 1. Budowa typowego perowskitu (po lewej) i hypodifosforanowej struktury perowskitowej (po prawej).

1. David B. Mitzi, *Chem. Rev.* 2019, 119, 5, 3033–3035.
2. Heng-Yun Ye, Yuan-Yuan Tang, Peng-Fei Li, Wei-Qiang Liao, Ji-Xing Gao, Xiu-Ni Hua, Hu Cai, Ping-Ping Shi, Yu-Meng You, Ren-Gen Xiong, *Science* 2018, 361, 151–155.



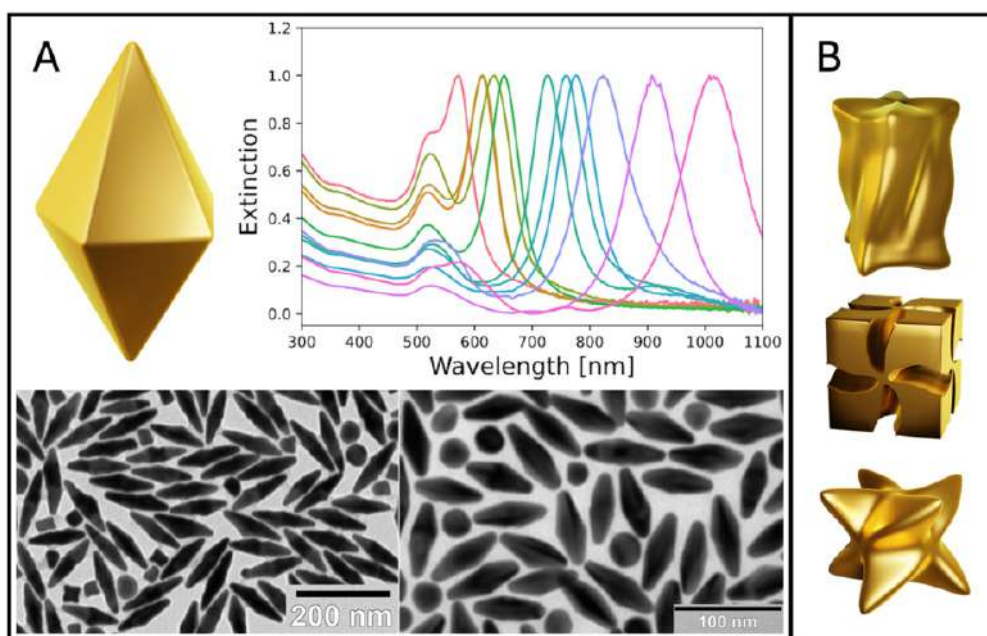
Strategie wielkoskalowych syntez anizotropowych/chiralnych nanocząstek złota

Tomasz Kluczek¹, Filip Bandalewicz¹ i Wiktor Lewandowski¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pracownia Syntezy Nanomateriałów Organicznych
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: t.kluczek@student.uw.edu.pl

Nanocząstki złota są materiałem wykazującym wielki potencjał aplikacyjny w obszarach technologii i biotechnologii takich jak optyka, bioobrazowanie, czy terapie celowane w leczeniu nowotworów. W ostatnich latach znacznie zwiększyła się ilość metod syntez nanocząstek złota oferujących dostęp do szerokiej gamy morfologii. Niestety powstałe metody są zoptymalizowane pod kątem jakościowym, pozostawiając ograniczenie względem niskiej ilości otrzymanego produktu, a więc skutecznie blokując liczne praktyczne zastosowania. Metoda syntezy nanocząstek Turkevich'a jest w tym momencie wiodącą ścieżką wykorzystywaną do wielkoskalowej syntezy przemysłowej, jednak charakteryzuje się małymi możliwościami sterowania morfologią oraz niską stabilnością koloidalną. Z tego powodu powstało zapotrzebowanie na przeskalowanie znanych obecnie syntez opartych na surfaktantach do gramowych ilości nanocząstek.

Identyfikując, że surfaktanty używane w obecnych syntezach są najdroższym jej elementem, naszym rozwiązaniem jest zastosowanie podejścia wzrostu GtS (growth-to-seed) w przeciwieństwie do klasycznie stosowanego podejścia StG (seed-to-growth), dzięki czemu synteza opiera się na układach o wyższej gęstości, dając bardziej stężony produkt końcowy przy minimalizacji użycia surfaktantów. Celem naszej pracy jest rozszerzenie zastosowanego przez grupę S. Paroli podejścia do syntezy nanocząstek polikrystalicznych na inne morfologie, takie jak nanocząstki chiralne, których obecne syntezy charakteryzują się bardzo niskimi wydajnościami procesu. Techniki wykorzystywane przez nas do potwierdzania otrzymanych morfologii oraz właściwości optycznych to transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) oraz spektroskopia UV-VIS.



Rys. 1. (a) Model 3D nanobipiramidy złota (AuBP), wykres ekstynkcji otrzymanych przez nas metodą S. Paroli¹ AuBP, zdjęcia TEM z dwóch wybranych syntez, lewe – LSPR=959nm; prawe – LSPR=759nm (b) modele 3D wybranych nanocząstek chiralnych

1. D. Chateau, A. Desert, F. Lerouge, G. Landaburu, S. Santucci, S. Parola, Beyond the Concentration Limitation in the Synthesis of Nanobipyramids and Other Pentatwinned Gold Nanostructures, ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (42)



Oznaczanie kationów Pb^{2+} i Zn^{2+} w roztworach wodnych za pomocą sensora fluorescencyjnego na bazie pochodnej pirazolochinoliny

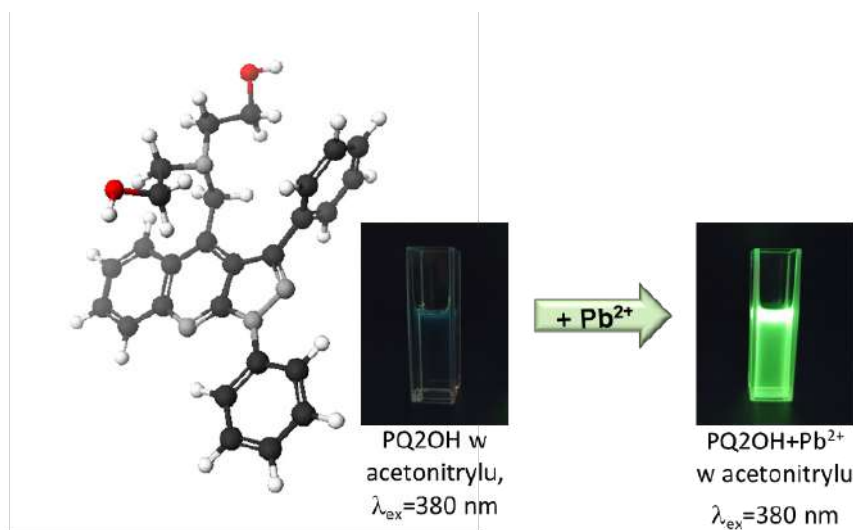
Anna Kołbus¹, Andrzej Danel², Tomasz Uchacz³

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,
e-mail: anna.kolbus@ujk.edu.pl*

²*Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki, Politechnika Krakowska, ul. Podchorążych 1, 30-348 Kraków*

³*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

Celem badań było zastosowanie pochodnej 1*H*-pirazolo[3,4-*b*]chinoliny z podstawnikiem dietanoloaminowym (oznaczanej skrótem PQ2OH) jako sensora fluorescencyjnego do detekcji wybranych kationów metali. Szczególną uwagę zwrócono na kationy Pb^{2+} ze względu na ich toksyczność dla człowieka i środowiska. W eksperymentach wykorzystano metody spektroskopii optycznej: absorpcję oraz fluorescencję ze względu na ich wysoką czułość, selektywność oraz krótki czas odpowiedzi. Związek PQ2OH wykazywał niską wydajność kwantową fluorescencji oraz krótki czas życia fluorescencji, na co wpływ miała polarność rozpuszczalnika. Sprawdzone odpowiedź fluorescencyjną na wodne roztwory dwuwartościowych kationów metali: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} . Zaobserwowano znaczny wzrost intensywności i wydajności kwantowej fluorescencji po wprowadzeniu kationów Pb^{2+} oraz Zn^{2+} . Związek tworzył kompleksy PQ2OH- Zn^{2+} oraz PQ2OH- Pb^{2+} o stechiometrii 1:1. Ustalono limit detekcji na poziomie $1,07 \cdot 10^{-6}$ M oraz $1,06 \cdot 10^{-6}$ M, odpowiednio dla jonów Zn^{2+} i Pb^{2+} . Wykazano możliwość zastosowania PQ2OH do ilościowego oznaczania Pb^{2+} w wodnych próbkach środowiskowych.



Rys. 1. Struktura PQ2OH oraz zmiany intensywności fluorescencji PQ2OH w acetonitrylu po dodaniu roztworu zawierającego jony Pb^{2+} .

1. A. Kolbus, A. Danel, P. Moskwa, K. Szary, T. Uchacz. *Dyes and Pigments*. 2024, 223, 111956.



Procesy wychwytu elektronów przez (aza) pochodne zasad azotowych

Janina Kopyra*

*Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet w Siedlcach,
3 Maja 54, 08-110 Siedlce
e-mail: *janina.kopyra@uws.edu.pl*

Reakcje inicjowane przyłączeniem elektronów do cząsteczek w fazie gazowej, w tym te prowadzące do dysocjacji molekularnej, są odpowiedzialne za przebieg ważnych procesów w różnych dziedzinach, takich jak materiałoznawstwo, (nano)technologia, inżynieria chemiczna, astrochemia, fizyka radiacyjna i radioterapia.

W ciągu ostatnich kilku dekad obserwowany był wzrost aktywności naukowej związanej z oddziaływaniem niskoenergetycznych elektronów z cząsteczkami o znaczeniu biologicznym. W szczególności, duża liczba badań eksperymentalnych i teoretycznych została poświęcona złożonym bio-makromolekułom (np. DNA), jak również ich podjednostkom, w celu zrozumienia mechanizmu uszkodzania makrocząsteczek przez niskoenergetyczne elektrony.

Ostatnio wiele badań poświęcono związkom, które mogą uwrażliwiać komórki nowotworowe na promieniowanie jonizujące, znanym jako radiosensybilizatory. Potencjalnymi radiosensybilizatorami mogą być np. zmodyfikowane zasady azotowe poprzez wprowadzenie do struktury molekularnej atomu(ów) halogenu i/lub innych grup elektrofilowych. Niektóre z tych związków wykazują superaddytywny efekt cytotoksyczny w połączeniu z promieniowaniem, co oznacza, że redukcja komórek nowotworowych jest bardziej skuteczna w przypadku łącznego zastosowania radiosensybilizatora i promieniowania jonizującego niż suma indywidualnych efektów chemioterapii i radioterapii.

Podczas konferencji przedstawione zostaną wyniki badań procesu wychwytu elektronów przez (aza) pochodne zasad azotowych tj. 5-karboksy-2-tiouracyl, 6-azauracyl i 6-aza-2-tiotymina. Szczególna uwaga zostanie poświęcona opisowi powstawania przejściowych jonów ujemnych i porównaniu ścieżek fragmentacji (aza) pochodnych zasad azotowych. Związki takie są często wykorzystywane do naśladowania zachowania zasad (aza)pirymidynowych w warunkach redukcyjnych i mogą być uważane za potencjalne radiouczulacze.

1. L.G. Christophorou (Ed.), *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, vols. 1 and 2, Academic Press, New York, 1984.
2. L. Sanche, *Eur. Phys. J. D* 2005, 35 367, (Praca przeglądowa).
3. I. Bald, R. Curic, J. Kopyra M. Tarana Dissociative electron attachment to biomolecules. In: Solov'yov, A. (Ed.), *Nanoscale Insights Into Ion-Beam Cancer Therapy*. 2017 Springer, Cham, Switzerland, 159–208.
4. I. Baccarelli, I. Bald, F.A. Gianturco, E. Illenberger, and J. Kopyra, 2011 *Phys. Rep.* 508 1.



Wpływ prototypowego mieszadła mechanicznego na wymianę masy w układzie ciecz–gaz

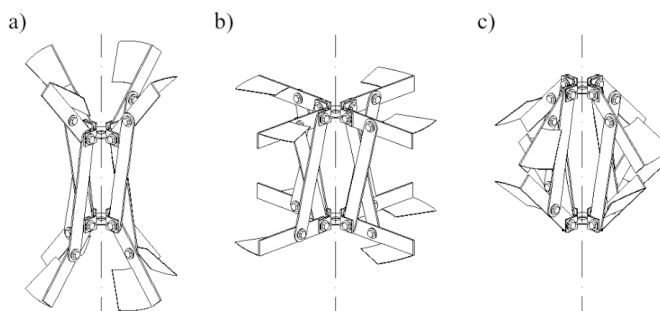
Marian Kordas, Rafał Rakoczy

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
al. Piastów 42, 71-065 Szczecin,
e-mail: mkordas@zut.edu.pl

Procesy biologiczne wymagają zapewnienia odpowiednich warunków ich prowadzenia, które często związane są z doprowadzeniem gazu do medium hodowlanego. Niestety powszechnie stosowane rozwiązania konstrukcyjne doprowadzenia gazu do bioreaktorów często wykazują niską wydajność lub generują wysokie naprężenia ścinające, które nie są korzystne w tego typu procesach. Najczęściej stosowanym sposobem intensyfikacji procesów transportu masy, pędu i energii w bioreaktorach jest proces mieszania, realizowany zazwyczaj mieszadłami mechanicznymi. W praktyce na pracę mieszadła mechanicznego mają wpływ zarówno parametry operacyjne (np. rodzaj ruchu mieszadła, częstość obrotów, częstość ruchu posuwisto-zwrotnego) jak i zastosowane rozwiązania konstrukcyjne dotyczące (np. mieszadła, przegród, zbiornika). W literaturze naukowej oraz w bazach patentowych można zauważyć trend wzrostowy polegający na tym, że oprócz rozwijania klasycznych rozwiązań konstrukcyjnych mieszadników z mieszadłami obrotowymi rośnie zainteresowanie projektowaniem innych rozwiązań konstrukcyjnych, w tym mieszadników z mieszadłami pracującymi w ruchu posuwisto-zwrotnym. Powodem zainteresowania nowymi rozwiązaniami konstrukcyjnymi aparatów chemicznych jest potrzeba zwiększenia efektywności ich działania oraz zmniejszenia energochłonności prowadzonych procesów np. transportu masy.

W praktyce przemysłowej proces wymiany masy często realizowany jest poprzez wytworzenie układów wielofazowych typu ciecz–gaz oraz ciecz–ciało stałe. Rozpowszechnionym i częstym zastosowaniem procesu mieszania mechanicznego jest wytwarzanie układów wielofazowych, których celem jest przyspieszenie prowadzonych procesów związanych są z wymianą masy i prowadzonymi reakcjami chemicznymi. Zastosowanie mieszania mechanicznego ma zastosowanie w przypadku układu ciecz–gaz gdzie zazwyczaj główny opór przenikania ogranicza przebieg prowadzonego procesu i znajduje się po stronie fazy ciekłej. W takim przypadku zastosowanie mieszania mechanicznego poprawia wnikanie masy poprzez rozwinięcie powierzchni kontaktu międzyfazowego oraz zmniejszenie grubości warstwy granicznej na styku kontaktu faz. Zastosowanie procesu mieszania w układzie ciecz–gaz wpływa na skrócenie czasu dyfuzji składników w porównaniu z procesem gdzie zastosowano wyłącznie wprowadzenie gazu poprzez dystrybutor co przekłada się na poniesione nakłady energetyczne.

Celem niniejszej pracy jest określenie wpływu zastosowanego mieszadła mechanicznego na wymianę masy w układzie ciecz–gaz. Testowane rozwiązanie konstrukcyjne mieszadnika z mieszadłem (PL215201) umożliwia płynną zmianę konfiguracji geometrycznej bez konieczności demontażu poprzez zmianę odległości piast mieszadła oraz pozwala na jego pracę zarówno w ruchu obrotowym jak i posuwisto-zwrotnym. Badania doświadczalne dotyczą określenia wpływu różnych konfiguracji geometrycznych mieszadła w ruchu obrotowym oraz posuwisto-zwrotnym.



Rys. 1. Konfiguracje geometryczne mieszadła wynikające z regulacji odległości pomiędzy piastami: a) geometria „X”, b) geometria „W”; c) geometria „O”



Właściwości agregacyjne wybranych polisiloksanów

Joanna Krawczyk¹, Joanna Karasiewicz², Katarzyna Wojdat¹

¹UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Zjawisk Międzyfazowych,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

²UAM, Wydział Chemii, Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: j.krawczyk@poczta.umcs.lublin.pl

W zakresie pewnego charakterystycznego dla danego surfaktantu stężenia odpowiadającego jego krytycznemu stężeniu micelizacji (CMC) w roztworze powstają agregaty (micelle) o koloidalnych rozmiarach, będące układami termodynamicznie trwałymi i pozostającymi w stanie równowagi z monomerycznymi cząsteczkami surfaktantu. Tworzeniu się micel zawsze towarzyszy skokowa zmiana właściwości fizykochemicznych roztworu lub jak w przypadku napięcia powierzchniowego zatrzymanie tych zmian wraz z dalszym wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze. Wraz z powstaniem micel surfaktantu pojawia się wzrost solubilizacji substancji nierozpuszczalnych, bądź też słabo rozpuszczalnych w danym rozpuszczalniku [1]. Fakt ten wykorzystany został w spektrofluorescencyjnej metodzie wyznaczania CMC surfaktantów, gdzie obserwuje się zmiany widma emisji fluorescencji danej sondy fluorescencyjnej wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze. Mniejszej lub większej zmianie ulega zarówno kształt widma jak i intensywność emisji. Analiza takiego widma pozwala na zbadanie procesu agregacji danego surfaktantu w danym układzie i dokładne określenie momentu powstania micel. Bardzo powszechnie metoda ta stosowana jest w przypadku surfaktantów klasycznych jak i naturalnych. Celem niniejszych badań było określenie wartości CMC wybranych polisiloksanów i porównanie otrzymanych wartości do tych wyznaczonych z pomiaru innych wielkości fizykochemicznych roztworów surfaktantów silikonowych.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER XI, nr umowy LIDER/ 5 0011 /L 11 19 / 2020.

1. J.M. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken: New Jersey, 2004.
2. J. Krawczyk, J. Mol. Liquids, 2018, 271, 610-620.
3. J. Karasiewicz, J. Krawczyk, Molecules, 2020, 25, 5669.
4. A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, Fluid Phase Eq., 2012, 318, 25-33.



Aktywność powierzchniowa wybranych surfaktantów syntetycznych, naturalnych i silikonowych

Joanna Krawczyk¹, Katarzyna Wojdat¹, Joanna Karasiewicz²

¹UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Zjawisk Międzyfazowych,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

²UAM, Wydział Chemii, Zakład Chemii i Technologii Związków Krzemu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: j.krawczyk@poczta.umcs.lublin.pl

Surfaktanty ze względu na budowę amfifilową wykazują wiele specyficznych właściwości. Poprzez adsorpcję na granicy faz obniżają napięcie międzyfazowe woda-powietrze i woda-olej oraz wpływają na napięcie międzyfazowe ciało stałe-woda. Z kolei przy odpowiednim stężeniu w fazie objętościowej, zwanym krytycznym stężeniem miceli (CMC), tworzą agregaty czyli micelle o rozmiarach koloidalnych, których kształt zależy od struktury surfaktantu. Zdolność surfaktantów do adsorpcji na granicy faz oraz tworzenia micel w roztworze zadecydowały o ich niezmiernie szerokim wykorzystaniu w żywności, rolnictwie, kosmetyce, farmacji i przemyśle, a także w życiu codziennym [1]. Z praktycznego i ekonomicznego punktu widzenia ważne jest aby dany surfaktant wykazywał wysoką aktywność powierzchniową na granicy faz woda-powietrze, co może przełożyć się również na wysoką redukcję napięcia międzyfazowego ciała stałe-woda. Okazuje się, że różne grupy surfaktantów wykazują różną maksymalną aktywność powierzchniową na granicy faz woda-powietrze, a otrzymywane wartości minimalnego napięcia powierzchniowego ich wodnych roztworów bezpośrednio zależą przede wszystkim od budowy ich części hydrofobowej [1-3]. Stąd celem niniejszych badań było określenie i porównanie aktywności powierzchniowej różnych grup surfaktantów (klasycznych (syntetycznych), naturalnych i silikonowych) na granicy faz woda-powietrze. Na podstawie otrzymanych wyników określono także funkcje termodynamiczne procesu adsorpcji badanych surfaktantów na granicy faz woda-powietrze.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER XI, nr umowy LIDER/ 5 0011 /L 11 19 / 2020.

1. J.M. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken: New Jersey, 2004.
2. J. Krawczyk, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 551, 50-57.
3. J. Karasiewicz, J. Krawczyk, Molecules, 2020, 25, 5669.
4. A. Zdziennicka, K. Szymczyk, J. Krawczyk, B. Jańczuk, Fluid Phase Eq., 2012, 318, 25-33.



Modyfikacja i osadzanie tlenku grafenu (GO) oraz hybryd GO z polielektrolitami/nanocząstkami metalicznymi na powierzchni złota jako platforma zwiększająca czułość oraz stabilność dla nowego typu immunosensorów

Tomasz Kruk¹, Olena Hotsanoha¹, Krzysztof Szczepanowicz¹

¹*Institut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
e-mail: tomasz.kruk@ikifp.edu.pl*

Podstawą procesów molekularnych zachodzących w każdej żywej komórce jest wiązanie ligandów do białek. Oddziaływanie białek z ligandami jest także istotne w rozwoju nowych farmaceutyków. Poszukiwanie nowych leków, stanowiących inhibitory enzymów lub modulujących procesy tworzenia kompleksów białkowych, jest fundamentem współczesnej medycyny i diagnostyki. Urządzeniami, które są najczęściej stosowane do badań oddziaływań układów białko-ligand są biosensory. W obecnych czasach coraz bardziej na znaczeniu zyskują biosensory optyczne oparte na powierzchniowym rezonansie plazmonowym (SPR). Główną zaletą techniki SPR jest brak konieczności sprzęgania jednego z oddziałujących partnerów ze znacznikiem fluorescencyjnym, kolorymetrycznym czy radioaktywnym, umożliwiającym detekcję powstałego kompleksu. Niestety biosensory oparte m.in. na SPR cechują się brakiem czułości w przypadku badań oddziaływań białek z związkami niskocząsteczkowymi oraz związkami występującymi w niskim stężeniu. W dzisiejszych czasach, w celu poprawy czułości i funkcjonalności tego typu biosensorów poszukuje się materiałów poprawiających właściwości optyczne w układach SPR.

Właściwości optyczne i elektryczne tlenku grafenu wydają się być dobrym wzmocnieniem dla sygnału SPR, podnoszącym znacznie jego czułość. Tlenek grafenu (GO) lub jego modyfikowane postaci stanowiąc mają warstwę nośną, osadzoną na złotej powierzchni sensora. Ponadto dodatek odpowiednich polimerów/nanocząstek metalicznych może również stanowić dodatkowo wzmocnienie sygnału.

Celem pracy było osadzenie warstwy lub warstw GO oraz hybryd GO z polielektrolitami/nanocząstkami metalicznymi miedzi (Cu) lub srebra (Ag) na powierzchni złota w sposób kontrolowany i powtarzalny. Przeprowadzona została pełna charakterystyka fizykochemiczna i porównanie różnych suspensji: GO oraz nanocząstek Cu, Ag obejmująca m.in. określenie wielkości, wartości potencjału zeta, stabilności oraz składu i obecności grup funkcyjnych z wykorzystaniem metod m.in. DLS, UV-Vis, SEM oraz XPS. Jako modelowe powierzchnie do osadzania tlenku grafenu/nanocząstek zostały wykorzystane kryształy do mikrowagi kwarcowej z monitorowaną dyssypacją energii (QCM-D), których powierzchnia pokryta jest złotem oraz złote sensory SPR. Do formowania warstw wykorzystana została technika „warstwa po warstwie” (*LbL*) polegająca na adsorpcji przeciwnie naładowanych nanoobjektów z wykorzystaniem m.in. metod: zanurzeniowej, natryskowej (z ang. „*air brushing*”) oraz powlekania obrotowego (z ang. „*spin coating*”). Dodatkowo z wykorzystaniem metod takich jak; AFM, SEM i ATR-FTIR określono topologię, pokrycie, szorstkość powierzchni oraz strukturalne i spektralne właściwości badanych układów. Nanoszone warstwy GO powinny charakteryzować się dużym pokryciem powierzchni, dużą stabilnością oraz homogenicznością.

Badania przyczynią się do poszerzenia wiedzy w zakresie stosowania nowoczesnych materiałów takich jak tlenek grafenu/nanocząstki zarówno w fizykochemii jak i biochemii układów sensorowych ze szczególnych uwzględnieniem immunosensorów.

Podziękowanie: Autorzy dziękują za dofinansowanie z projektu NCN-SONATA 18 nr UMO-2022/47/D/ST5/01751, „Nanohybrydowe układy zawierające tlenek grafenu oraz nanocząstki jako funkcjonalne komponenty dla nowego typu biosensorów”.



Multidentne związki hybrydowe jako induktory chiralności w syntezie anizotropowych nanocząstek złota o chiralnej morfologii

Artur Le Hoang^a, Natalia Kowalska^a, Filip Bandalewicz^a, Wojciech Drożdż^b,
Artur Stefankiewicz^b, Wiktor Lewandowski^a

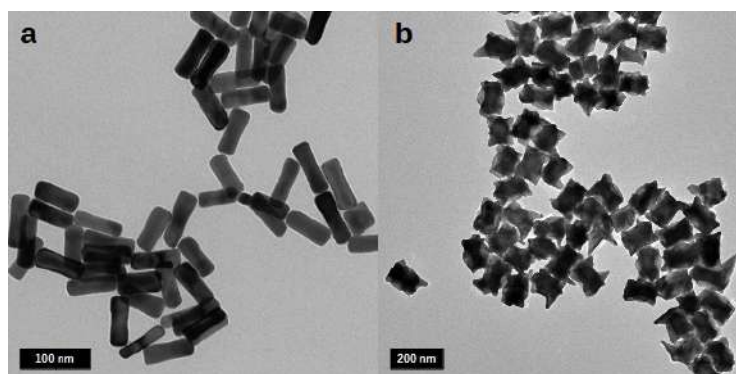
^a Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa, Polska

^b Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, Polska
a.lehoang@student.uw.edu.pl

W obecnym czasie, nanocząstki złota o morfologii chiralnej cieszą się dużą popularnością ze względu na ich unikalne właściwości optyczne. W parze z tymi właściwościami, dzięki możliwości swobodnego zadawania kluczowych parametrów, nanocząstki chiralne odnajdują szerokie zastosowanie w dziedzinach takich jak biomedycyna, chiralna kataliza, powierzchniowo wzmacniane metody spektroskopowe czy optoelektronika.

Aktualnie badane podejścia do syntezy nanocząstek chiralnych polegają między innymi na wykorzystywaniu chiralnych szablonów oplatających powierzchnię nanocząstki, narzucających otrzymanie chiralnej morfologii po dalszej redukcji złota czy adsorpcji chiralnych ligandów, nazywanych także induktorami chiralności na powierzchni nanocząstek, na której w kolejnym kroku następuje redukcja. W celu kompletnego zgłębienia mechanizmu transferu chiralności oraz rozwinięcia technik syntetycznych konieczne jest skorzystanie z induktorów chiralności spoza grupy powszechnie stosowanych związków pochodzenia naturalnego, takich jak cysteina, czy bazujące na niej peptydy, takie jak glutation czy cysteinylfenyloalanina.

W przeprowadzonych przez nas badaniach skorzystaliśmy z szeregu związków łączących aspekty naturalnych induktorów chiralności z inżynierią związków syntetycznych. Zaproponowane przez nas induktory zawierają centralny rdzeń aromatyczny, do którego podstawione są grupy cysteinowe. Takie zestawienie związków pozwoliło nam na zbadanie wpływu ilości potencjalnych centrów indukcji oraz struktury centralnego rdzenia na morfologię i właściwości chiroptyczne nanocząstek. W wyniku przeprowadzonych syntez na bazie nanoprętów złota wykazaliśmy, że wybrane związki są w stanie indukować chiralność morfologiczną. Dyssymetria odpowiedzi chiroptycznej okazała się relatywnie wysoka - współczynnik dyssymetrii przyjmował wartości rzędu 4×10^{-3} przy stosunkowo małych wymiarach nanoprętów złota, wynoszących około 80×120 nm. Efekty indukcji morfologii chiralnej zostały potwierdzone z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej SEM i TEM, natomiast właściwości chiroptyczne potwierdzają pomiary spektroskopii dichroizmu kołowego. Powyżej opisane badania potwierdzają potencjał, jaki prezentują związki hybrydowe w syntezie nanocząstek chiralnych, pozwalają na poszerzenie gamy stosowanych induktorów chiralności, a w rezultacie - rozwinięcie możliwości syntetycznych, co może przełożyć się na szersze i efektywniejsze zastosowania.



Rys. 1. Wyniki syntezy w postaci mikrografów: a) SEM nanoprętów złota, b) HAADF-STEM morfologicznie chiralnych nanocząstek złota na bazie nanoprętów.



Dwuwymiarowa organizacja alkilotienylowej pochodnej benzotiadiazolu na powierzchni HOPG – badania STM wpływu długości i pozycji grup alkilowych

Tomasz Jarocho,¹ Agnieszka Maranda-Niedbała,² Robert Nowakowski,² Małgorzata Zagórska,¹
Roman Gańczarczyk,¹ Renata Rybakiewicz-Sekita,³ Adam Proń¹

¹Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, Warszawa

²Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, Kasprzaka 44/52, Warszawa

³Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Szkoła Nauk Ścisłych,

Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, Dewajtis 5, Warszawa

e-mail: amarandaniedbala@ichf.edu.pl

Półprzewodniki organiczne o złożonej strukturze elektronowej typu donorowo-akceptorowego budzą duże zainteresowanie z uwagi na fakt ich potencjalnego zastosowania w elektronice molekularnej (diody elektroluminescencyjne, ogniwa fotowoltaiczne, tranzystory polowe), a także jako warstw elektrochromowych. Optymalizacja tego typu związków do konkretnych zastosowań nie jest sprawą prostą. Prawdą jest, iż aktualnie stosowana strategia ich syntezy pozwala na kontrolowaną modyfikację ich właściwości poprzez odpowiednią funkcjonalizację. Daje to szerokie możliwości uzyskania półprzewodników o takich właściwościach elektronowych, redoksowych i spektroskopowych, które umożliwiają ich zastosowanie w danym urządzeniu. Praktyka pokazuje jednak, że równie ważna jest struktura supramolekularna tych związków, która determinuje szereg istotnych z punktu widzenia elektroniki molekularnej właściwości, w tym transport nośników ładunku [1]. Właściwości te są silnie zależne od wzajemnego uporządkowania cząsteczek oraz separacji mediatorów migracji dziur i elektronów. Ważnym elementem cząsteczki wpływającym na jej właściwości supramolekularne są podstawniki alkilowe lub alkoksylowe często dołączane w celu zwiększenia rozpuszczalności.

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań mikroskopowych STM struktury monowarstw serii cząsteczek typu D-A-D, zbudowanych z centralnej elektrono-akceptorowej jednostki benzotiadiazolu, symetrycznie połączonej z dwoma regiochemicznie odmiennymi podstawnikami elektrondonorowymi (grupy alkilotienylowe). Monowarstwy przygotowywane były metodą nanoszenia z roztworu na powierzchnię grafitu pirolitycznego o dużym stopniu orientacji (ang. *highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG), w temperaturze pokojowej. Przedstawiono badania porównawcze i dyskusję wyników dotyczące wpływu zarówno pozycji (4 vs 5), jak i długości (C_6 vs C_8) n-alkilowych podstawników przyłączonych do pierścienia tienylenowego. Uzyskane wyniki potwierdzają, że podstawniki alkilowe mogą pełnić różne funkcje, zarówno jako elementy sprzęgające, jak i separujące rdzenie sąsiadujących w warstwie cząsteczek. Wypadkowy charakter ich oddziaływania zależy od ich lokalizacji w cząsteczce. Prezentowane wyniki są istotne gdyż pokazują wpływ regioizomerii badanego związku na wytwarzanie warstw o potencjalnie różnych właściwościach elektronowych i elektrycznych.

Badania finansowane były z funduszu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS23, nr. grantu 2022/45/B/ST5/02120.

1. C.K. Trihn, H.S. Oh, H. Lee, RSC Adv., 2023, 13, 14210.



Stale nanocząstki lipidowe inkorporowane retinolem i pentapeptydem jako składniki półstałych form kosmetycznych

Małgorzata Pawłowska^{1,2}, Marta Marzec¹, Izabela Nowak¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, e-mail: nowakiza@amu.edu.pl

²Dottore Polska Sp. z o.o., ul. Margonińska 22, 60-425 Poznań

Wykorzystanie potencjału terapeutycznego retinolu i peptydów zgodnie z aktualnym trendem *skin minimalism* jest możliwe dzięki zastosowaniu stałych nanocząstek lipidowych (ang. *solid lipid nanoparticles*, SLN) – nośników lipidowych substancji aktywnych do aplikacji miejscowej [1,2]. Celem przedstawionych badań było wprowadzenie zoptymalizowanej dyspersji nanocząstek lipidowych – inkorporowanych retinolem oraz pentapeptydem-18 (oligopeptyd, Tyr-D-Ala-Gly-Phe-Leu) – do preparatów kosmetycznych o charakterze emulsji do twarzy, stosowanej na noc. Stałe nanocząstki lipidowe wytworzono metodą homogenizacji z wykorzystaniem homogenizatora wysokoobrotowego (ang. *high shear homogenization*, HSH) bazującą na emulsji wielokrotnej (W/O/W).

W ramach badań określono podstawowe parametry fizykochemiczne dyspersji nanocząstek lipidowych – średni rozmiar cząstek (ang. *mean particle size*, Z-Ave), wskaźnik polidispersyjności (ang. *polydispersity index*, Pdl) oraz potencjał zeta (ang. *zeta potential*, ZP). Kolejno, prace obejmowały charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych formułacji kosmetycznych, ocenę ich stabilności oraz skuteczności działania (badania *in vivo*). Nie odnotowano wpływu inkorporacji nanocząstek lipidowych na trwałość półstałych form kosmetycznych o charakterze emulsji do twarzy. Badania *in vivo* wykazały poprawę wybranych parametrów skóry w zakresie obniżenia poziomu wydzielanego sebum oraz wartości parametrów makrorzeźby skóry. Wykazano synergistyczny wpływ inkorporowanych składników aktywnych oraz nanocząstek lipidowych na wzmocnione działanie terapeutyczne zawierających je produktów kosmetycznych. Udowodniono atrakcyjność nanocząstek lipidowych na bazie retinolu z dodatkiem pentapeptydu-18 jako skutecznego surowca w terapii przeciwtrądzikowej i przeciwstarzeniowej.

1. P.Charoenputtakhun, P. Opanasopit, T. Rojanarata, T. Ngawhirunpat. *Pharm. Dev. Technol.* 2014, 19(2), 164–172.
2. N. Yadav, S. Khatak, U. Vir, S. Sara. *Int. J. Appl. Pharm.* 2013, 5(2), 8–18.



Wielofunkcyjność pochodnych metaloporfirynowych.

Aleksandra Nyga¹, Marli Ferreira¹, Piotr Pander^{1,2,3}, Agata Blacha Grzechnik^{1,2}

aleksandra.nyga@polsl.pl

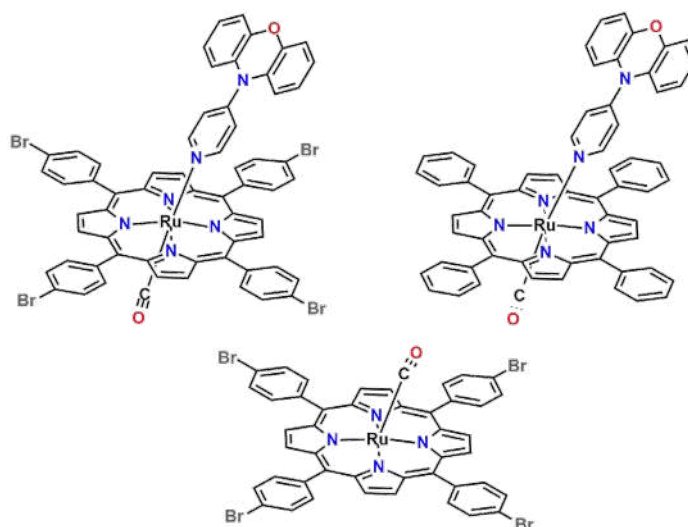
¹ *Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska,
44-100 Gliwice, Polska.*

² *Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, 44-100 Gliwice, Polska.*

³ *Wydział Fizyki, Uniwersytet w Durham, Durham, DH1 3LE, Wielka Brytania.*

Szybki postęp w fotochemii i fotofizyce ugotował drogę do przełomowych technologii, takich jak rozwój zaawansowanych urządzeń optoelektronicznych, czy też nowatorskich metod leczenia, takich jak terapia fotodynamiczna (PDT). Czasami jednak starannie zaprojektowane pod konkretne zastosowania materiały nie spełniają zamierzonych oczekiwań. Warto więc zbadać, czy systemy charakteryzujące się niższą wydajnością w urządzeniach optoelektronicznych mogą być silnym źródłem tlenu singletowego w PDT i odwrotnie (1).

Porfiryny, dzięki swojej wysokiej specyficznej strukturze i podatności na optymalizację, okazały się idealną podstawą do badania potencjalnej wielofunkcyjności materiałów fotoaktywnych (2–4). W naszych badaniach dążymy do zrozumienia wpływu grup funkcyjnych fenoksazyny i bromu na właściwości fotofizyczne i fotochemiczne pierścienia porfiryнового. Głównym celem naszych badań jest określenie, jak te podstawniki wpływają na zachowanie porfiryn w procesach transferu energii, kluczowych dla zastosowań takich jak fotokataliza (szczególnie w generowaniu tlenu singletowego) oraz potencjalnych zastosowań optoelektronicznych takich jak RTP i TTA. W tym celu zsyntetyzowaliśmy sześć pochodnych porfiryn rutenowych i szeroko scharakteryzowaliśmy ich właściwości fotofizyczne i fotouczulające.



Rys. 1. Wybrane przykłady struktur badanych w projekcie.

1. N. Notsuka, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 562–566
2. H. Huang, W. Song, J. Rieffel, J. F. Lovell, *Front. Phys.* 2015, 3, 1–15
3. K. Laba, et al., *Electrochim. Acta.* 2020, 330, 135140
4. A. Mahmood et al., *J. Mater. Chem. A.* 2018, 6, 16769–16797

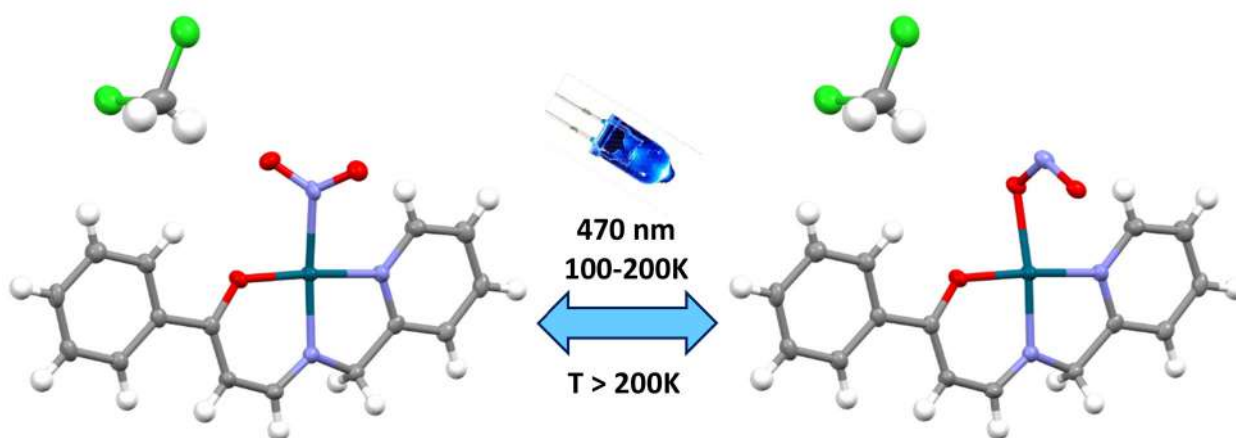


Analiza właściwości fotoprzełączalnego solwatomorfu związku koordynacyjnego Pd(II) z grupą nitrową

Kacper Paszczyk, Katarzyna N. Jarzemska, Radosław Kamiński, Adam Krówczyński,

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Żwirki i Wigury 102, 02-089 Warszawa,
e-mail: k.paszczyk@student.uw.edu.pl.

Foto- i termoprzełączalne związki chemiczne mogą mieć rozmaite zastosowania m.in. w fotowoltaice i fotonice. Głównym celem przeprowadzonych badań oraz analizy była ocena wpływu struktury krystalicznej oraz otoczenia grupy nitrowej na właściwości nowego, potencjalnie fotoprzełączalnego solwatomorfu związku koordynacyjnego Pd(II). Jego strukturę wraz ze schematem reakcji przełączania przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie reakcji zachodzącej podczas naswietlania.

W badanym związku Pd(II) centrum metaliczne jest koordynowane przez grupę nitrową oraz ligand N,N,O-donorowy i wykazuje płasko-kwadratową geometrię sfery koordynacyjnej. Układ ten otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [1]. Związek tworzy również inne formy krystaliczne, w tym niezawierający rozpuszczalnika polimorf, cechujący się wysoką przełączalnością sięgającą 98-100% w zakresie temperatur 100 - 200 K. K.

Badany solwatomorf krystalizuje w grupie przestrzennej $I2/n$ z jedną cząsteczką rozpuszczalnika przypadającą na dwie cząsteczki kompleksu. W celu określenia właściwości fotoprzełączalnych wykonano serie eksperymentów fotokrystalograficznych [2]. W wyniku naswietlania kryształu w temperaturze 100 K obserwuje się transformację grupy nitrowej do połączenia endonitrito. Wyindukowany izomer jest metastabilny i trwały w zakresie temperatur 100-200K. W celu analizy oddziaływań obliczono również energie oddziaływań między cząsteczkami tworzącymi różne motywy strukturalne w sieci krystalicznej przy pomocy metody DFT.

Podziękowanie: Podziękowania dla grantu SONATA BIS (2020/38/E/ST4/00400) za wsparcie finansowe.

1. Dabrowski, J.; Krówczyński, A. Ni(II) complexes with bis(β -acylvinyl)amines and (8-quinolyl- β -acylvinyl)amines home laboratory. *J. Appl. Crystallogr.* 2016, 49, 1383-1387. *Z. Naturforsch.* 1977, 32b, 62– 67
2. Kamiński, R.; Jarzemska, K.N.; Kutyla, S.E.; Kamiński, M.A. portable light-delivery device for in situ photocrystallographic experiments at home laboratory. *J. Appl. Crystallogr.* 2016, 49, 1383-1387.



An in-depth exploration of oxytetracycline hydrochloride polymorphs

Teresa Bizoń, Martyna Pęczek, Helena Butkiewicz, Maura Malińska, Anna A. Hoser

Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

e-mail: me.peczek@student.uw.edu.pl

Polymorphism refers to the ability of a substance to exist in more than one crystalline form. This phenomenon is of great significance in various scientific fields, particularly in pharmacy. Different polymorphs of a compound can exhibit diverse physical properties such as solubility, melting point, stability, and bioavailability, which can profoundly influence their practical applications and efficacy. Consequently, understanding and controlling polymorphism is crucial for the development and optimization of pharmaceuticals, ensuring the consistency, quality, and performance of these substances.

A widely used medical compound believed to exhibit polymorphic structures is oxytetracycline hydrochloride. It is a broad-spectrum antibiotic belonging to the tetracycline class, extensively used in both human and veterinary medicine to treat various bacterial infections. It operates by inhibiting bacterial protein synthesis, thus curbing the proliferation of pathogenic microorganisms. The therapeutic efficacy, stability, and bioavailability of oxytetracycline depends on its polymorphs which so far in literature were described by four different forms of its hydrochloride salt OxyCl acquired by PXRD¹. Moreover, in the CSD database appears only one crystal structure (Form II) that was solved in 1965².

Herein, we would like to present our latest work on OxyCl crystal structures obtained by single crystal X-ray diffraction measurements. Our research has confirmed OxyCl-I to be a correct structure of the commercially available compound, however we believe that the other forms were wrongly labeled as polymorphs. Crystallization experiments from different solvents suggested that OxyCl-II could be a dihydrate, whereas OxyCl-III and OxyCl-IV were proven to be respectively EtOH and MeOH solvates. Additionally, we believe to have discovered a new structure, a solvate, where an asymmetric unit is composed of two OxyCl and 10 water molecules, however it still requires optimization of crystallization experiment conditions.

Financial support from the Polish National Science Centre (SONATA17 grant 2021/43/D/ST4/03136) is kindly acknowledged.

1. M. S. Bueno, et al. *International Journal of Pharmaceutics* 585 (2020) 119496.
2. H. Cid-Dresdner, et al. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 121 (1965) 170.



Mechanizm kinetycznej fragmentacji kwasu norpinonowego – badania eksperymentalne i DFT

Kinga Podgórnjak^{1,2}, Izabela Kurzydym^{1,2}, Agata Błaziak³, Karol Kułacz^{1,2}, Kacper Błaziak^{1,2}

¹Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

²Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

³Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/54, 01-224, Warszawa
e-mail: k.podgorniak@student.uw.edu.pl

Kwas norpinonowy jest powszechnie znany jako ważny składnik wtórnego aerozolu organicznego (SOA)^[1]. Wiadomym jest, że większość procesów chemicznych w atmosferze jest indukowana przez rodniki zarówno w nocy, jak i w dzień. Jednakże proponuje się również, że niektóre przemiany chemiczne w atmosferze mogą przebiegać ścieżkami anionowymi lub kationowymi, które nie wymagają ich obecności np. tworzenie klastrów jonowych lub deprotonacja struktur kwasowych przez zasadowe czynniki nieorganiczne^[2]. Nie istnieją jednak modele proponujące wewnątrz lub dwucząsteczkowe ścieżki reakcji, takie jak kinetyczny lub termodynamiczny proces degradacji indukowany energią, rozbijający SOA lub inne składniki organiczne i nieorganiczne na fragmenty w ramach jonowych przemian chemicznych.

W wykonanych badaniach, anion prekursorowy - zdeprotonowany kwas norpinonowy, został wygenerowany w źródle jonów typu elektrorozpylanie (ESI), a następnie poddany fragmentacji w zmodyfikowanej celi kolizyjnej wysokorozdzielczego spektrometru mas Q-ToF (Waters) z wykorzystaniem metody *Energy-Resolved Collision Induced Dissociation* (ER-CID). Na podstawie analizy krzywych rozpadu zaproponowano szczegółowy mechanizm degradacji oraz określono eksperymentalne wartości energii wymagane do zainicjowania opisanych procesów w fazie gazowej.

Kolejno, przeprowadzono analizę strukturalną wykorzystującą reakcje bimolekularne w celi kolizyjnej, pomiędzy anionem kwasu norpinonowego i jego anionowymi fragmentami a serią neutralnych odczynników. Na podstawie obserwacji reakcji przeniesienia protonu, przeanalizowano różnicę w wartościach powinowactwa protonowego (PA), co pozwoliło potwierdzić struktury powstałe podczas eksperymentów ER-CID.

Przeprowadzono również obliczenia kwantowo-chemiczne modeli reakcji dla wszystkich obserwowanych procesów fragmentacji, w tym określenie wszystkich stanów przejściowych przedstawionych w mechanizmie reakcji z wykorzystaniem *Teorii Funkcjonału Gęstości* (DFT). Porównanie eksperymentalnych i teoretycznych energii progowych obliczonych na poziomie teorii ω B97XD/6-311+G(2d,p) wykazało bardzo dobrą korelację.

Badania realizowane w ramach projektu „Badania laboratoryjne i terenowe procesów starzenia się wtórnego aerozolu organicznego (SOA) w atmosferze na obszarach pozamiejskich” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 21 (nr umowy: DEC-2021/41/B/ST10/02748)



NARODOWE CENTRUM NAUKI

1. Lagnell et al., (2013) *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(48), 12930-12945
2. Blanco-Heras et al., (2008) *Electrophoresis*, 29(6), 1347-54



Wpływ stopnia uwodnienia cienkich warstw tlenku glinu na zjawisko fotoindukowanej długożyjącej luminescencji

Krzysztof Staninski, Małgorzata Kaczmarek

*Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: stan@amu.edu.pl.*

Wśród metod służących do tworzenia powłok tlenkowych na metalicznym glinie dominującą rolę odgrywają metody: elektrochemiczne, chemiczne i konwersyjne. Powodem tego jest prostota tych procesów oraz możliwość otrzymywania powłok tlenkowych o określonych właściwościach zapobiegających ścieraniu i korozji jak również zapewniających zdolność do ich barwienia [1]. Właściwości otrzymanych powłok w dużej mierze zależą od zaadsorbowanych domieszek oraz grubości warstw zaporowej i porowatej.

Próbki aluminium pokrytego cienką warstwą tlenku glinu (poniżej $0.5 \mu\text{m}$) uzyskano metodą utleniania anodowego oraz chemiczną, w reakcji folii aluminiowej z wodą. Ilość wytworzonego tlenku kontrolowano metodą grawimetryczną. Stwierdzono, że efektem naświetlania powierzchni aluminium pokrytej zarówno cienką zaporową warstwą Al_2O_3 jak i warstwą porowatą jest zjawisko, określane w literaturze jako afterglow luminescence (AG-Lum) o stałej czasowej zaniku wynoszącej $0,9 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$ [2]. Wykorzystując metodę zliczania pojedynczych fotonów wyznaczono parametry kinetyczne zaniku badanej luminescencji. W oparciu o metodę filtrów granicznych uzyskano widmo procesu AG-Lum i na jego podstawie określono dominujący udział stanów wzbudzonych $(F)^*$ lub $(F_2)^*$ jako centrów emisyjnych w cienkich zaporowych warstwach tlenku glinu. Otrzymane próbki uwodnionego tlenku glinu na podłożu metalicznego glinu poddano procesom dehydratacji i dehydrogenacji. Proces dehydrogenacji powodował silne zwiększenie wydajności L-OSL o ponad dwa rzędy wielkości w stosunku do próbek uwodnionych. W powstawaniu długożyjącej luminescencji wykazano duże prawdopodobieństwo udziału elektronów z pasma przewodzenia oraz zjawiska fotokonwersji stanów F i F^+ . W zaproponowanym mechanizmie, zwrócono uwagę również na udział zaadsorbowanych anionów w procesach przenoszenia energii wewnątrz F centrów i odmienny rozkład poziomów energetycznych centrów emisyjnych w warstwach zaporowej i porowatej.

1. S. Stojadinovic, R. Vasilic, Characterization of porous anodic aluminium oxide films by luminescence methods – a review, 2015, 11, 547
2. K. Staninski, M. Kaczmarek, Afterglow luminescence phenomena in the porous anodic alumina, Opt. Mat., 2021, 121, 111615



The conductive materials based on nickel@silver core@shell nanoparticles for application in the printed electronic industry

Anna Pajor-Świerzy, Katarzyna Kozak, Dorota Duraczyńska, Krzysztof Szczepanowicz

*Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland.
e-mail: *krzysztof.szczepanowicz@ikifp.edu.pl*

The development of the global electronics industry market is associated with an increase in demand for new materials characterized by high conductivity and low production costs. Therefore, the growing interest in the application of metal nanoparticles, due to their unique properties, in the production of paths and electronic devices such as solar cells, various types of sensors, or flexible electronics has been observed in the last years [1, 2]. Moreover, taking into account the economic aspect of view, lowering the production costs of conductive materials by using nickel nanoparticles (NPs), which require much less financial outlays compared to the usually used silver nanoparticles is an important issue.

In this context, our works were focused on the development of a new methodology for the preparation of printed conductive materials based on low-cost nickel NPs. The method of the formation of such NPs, and their stabilization by the formation of the silver shell to form Ni@Ag core@shell NPs was developed and optimized. The obtained Ni@Ag NPs were utilized for the preparation of conductive inks. The applicability of developed inks for various printing technologies for example bar coating and screen printing was also investigated. Due to the presence of insulating organic materials like stabilizers, wetting agents, etc., the number of percolation paths is limited, and the resistivity of the just-printed circuits is usually too high for practical applications. This obstacle is conventionally overcome by a post-printing thermal sintering process or for the thermally sensitive substrates (like polymers), chemical, and radiation-induced sintering (UV-Vis) methods have been considered. The effects of size and the polydispersity of Ni@Ag NPs, as well as the thickness of the silver shell on the conductive properties of printed coatings were investigated.

The best conditions for the printing of conductive materials on various substrates, including thermal-sensitive ones, were assigned. For thermal stable substrates, the best composition of ink was a dispersion of polydisperse Ni@Ag NPs (at the size of 100-420 nm) containing 0.035% of TEGO WET KL 245 (wetting agent), and after the thermal sintering at 300 °C calculated value of resistivity was 10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, while for thermally sensitive substrates, the ink with the optimal properties was composed of NPs at the size of 220 nm. After chemical or UV-Vis sintering calculated value of resistivity was similar about 30 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. The developed techniques are promising for conductive pattern fabrication for application in printed flexible electronics.

Acknowledgments: This research was funded by the National Polish Centre, Poland, grant number 2020/39/D/ST5/01937.

1. A. Pajor-Świerzy, K. Szczepanowicz, A. Kamyshny, S. Magdassi, *Advances in Colloid and Interface Science* 2022, 299, 102578.
2. I. Verboven, W. Deferme, *Progress in Materials Scienc.* 2021, 118, 100760.



Mieszanki oleinianu etylu z etanolem i *n*-heksanem – właściwości fizykochemiczne

Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Bronisław Jańczuk

*Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,
e-mail: katarzyna.szymczyk@mail.umcs.pl*

Zgodnie z klasyfikacją cieczy i ciał stałych zaproponowaną przez van Ossa i współp. oleinian etylu (EO) to monopolarna ciecz [1]. Obecność grupy O–C=O oraz brak atomów wodoru zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych w cząsteczce EO powodują, że jej napięcie powierzchniowe wynika wyłącznie z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifshitz-a-van der Waalsa. Większa od zera wartość parametru elektrono-donorowego napięcia powierzchniowego EO powoduje jednak, że może on oddziaływać z innymi związkami nie tylko poprzez oddziaływania Lifshitz-a-van der Waalsa (LW), ale także poprzez oddziaływania kwasowo-zasadowe Lewisa (AB) [2]. Tego typu oddziaływania wpływają na szereg możliwych zastosowań EO np. w procesach suszenia owoców, warzyw, zbóż, tworzeniu mikroemulsji i suspensji, czy jako dodatku do leków i kosmetyków [3,4]. Ze względu na fakt, że napięcie powierzchniowe, gęstość i lepkość EO jest zbliżona do paliw samochodowych, EO znajduje także zastosowanie w tym przemyśle. W zastosowaniach tych EO występuje jednak w postaci mieszanin z innymi związkami, których właściwości różnią się znacznie od tych dla EO. Możliwość zatem określenia, jak i przewidywania właściwości fizykochemicznych tego typu mieszanin ma bardzo istotne praktyczne znaczenie. Biorąc to pod uwagę celem przeprowadzonych badań było określenie właściwości fizykochemicznych mieszanin EO z bipolarnym etanolem (ET) i apolarnym *n*-heksanem (HEX) w temperaturze 293K.

1. C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1994
2. K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, *J. Mol. Liq.*, 2024, 400, 124525
3. A.W. Deshmukh, M.N. Varma, Ch.K. Yoo, K.L. Wasewar, *J. Chem.* 2013, 2013, 1
4. G. Kaur, L. Chiappisi, S. Prevost, R. Schweins, M. Gradzielski, S.K. Mehta, *Langmuir*, 2012, 28, 10640



Termodynamika procesu adsorpcji i micelizacji mieszanin berberyny i Kolliphorów

Katarzyna Szymczyk, Anna Zdziennicka, Bronisław Jańczuk

*Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,
e-mail: katarzyna.szymczyk@mail.umcs.pl*

Występująca w korzeniach, kłączach, łodygach i korze roślin leczniczych berberyna (Ber) wykazuje szereg prozdrowotnych i terapeutycznych właściwości [1,2]. Przewaga grup hydrofobowych nad hydrofilowymi w cząsteczce berberyny powoduje jednak jej słabą rozpuszczalność w wodzie [3,4], co jest m.in. przyczyną ograniczonego jej stosowania w praktyce. Rozpuszczalność berberyny w wodzie można zwiększyć m.in. poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych związków powierzchniowo czynnych. Związkami odpowiednimi do celu wydają się być Kolliphor® ELP (ELP) i Kolliphor® RH 40 (RH40). Te dobrze rozpuszczalne w wodzie niejonowe surfaktanty są nietoksyczne, co pozwoliło na ich zastosowanie m.in. w kosmetykach i produktach farmaceutycznych [5,6]. Aby jednak w pełni zrozumieć zachowanie się układów berberyna-surfaktant i w rezultacie zaprojektować system dostarczania berberyny, należy przede wszystkim poznać właściwości adsorpcyjne i objętościowe, zarówno mieszaniny, jak i poszczególnych jej składników. W związku z tym przeprowadzono badania, których celem w pierwszej kolejności było określenie składowych i parametrów napięcia powierzchniowego berberyny i surfaktantów. Następnie określono zależność pomiędzy oddziaływaniami międzycząsteczkowymi Ber, ELP i RH40 poprzez fazę wodną, pomiędzy składem mieszanej warstwy powierzchniowej i mieszanych micel oraz standardową swobodną energią Gibbsa procesu adsorpcji i micelizacji. W tym celu wykonano pomiary napięcia powierzchniowego, przewodności i gęstości mieszanin: ELP + Ber, RH40 + Ber, ELP + RH40 + Ber w temperaturze 293, 303 i 313 K.

1. P. Patel, *Phytomed. Plus*, 2021, 1, 100070
2. M. Xue, M-X. Yang, W. Zhang, X-M. Li, D-H. Gao, Z-M. Ou, Z-P. Li, S-H. Liu, X-J. Li, S-Y. Yang, *Int. J. Nanomed.* 2013, 8, 4677
3. M.U.K. Sahibzada, A. Sadiq, H.S. Faidah, M. Khurram, M.U. Amin, A. Haseeb, M. Kakar, *Drug Design Development and Therapy*. 2018, 12, 303.
4. T. Behl, S. Singh, N. Sharma, I. Zahoor, A. Albarrati, M. Albratty, M.A. Meraya, A. Najmi, S. Bungau, *Molecules*. 2022, 27(12), 3705
5. R. Abu-Huwajj, S.F. Al-Assaf, R. Hamed, J. Cosmet. Dermatol. 2022, 21, 3729
6. F. Fan Yu, Y. Miao, M. Wang, G. Liu, L. Yuan, R. Geng, Q. Qiu, Ch. Ni, M. Kay, *Intern. J. Pharm.* 2022, 615, 121473



Kinetyka przewodzenia jonów Na⁺ w środowisku cieczi jonowych

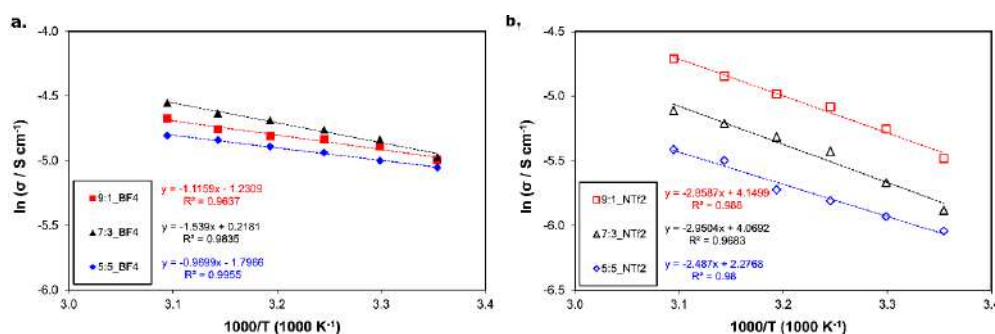
Agnieszka Świdarska-Mocek, Agnieszka Gabryelczyk

Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

e-mail: agnieszka.swiderska-mocek@put.poznan.pl

Kinetyka przewodzenia jonów metali pierwszej grupy układu okresowego – zwłaszcza litu, sodu i potasu – jest zagadnieniem o dużym znaczeniu praktycznym w kontekście ogniw litowo-jonowych oraz post-litowych. Warunkuje ona bowiem zdolność tych układów galwanicznych do szybkiego ładowania oraz wyładowania przy jednoczesnym osiągnięciu wysokiej wydajności prądowej. Zdolność ta jest wymagana przede wszystkim od akumulatorów w pojazdach elektrycznych. W ostatnich latach sód rozważany jest jako potencjalny zamiennik litu w akumulatorach ze względu na jego większą dostępność oraz utrzymywanie względnie stabilnej pracy cyklicznej w niższych temperaturach [1]. Kinetyka przewodzenia jonu Na⁺ wymaga jednak poprawy, aby zmniejszyć dysproporcje między parametrami użytkowymi ogniw sodowo- i litowo-jonowych.

Celem przedstawionych badań była analiza procesu przewodzenia jonów Na⁺ w środowisku cieczi jonowych zawierających kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. Składniki związane były w postaci membrany polimerowej, a otrzymany układ stanowił elektrolit polimerowy w ogniwie sodowo-jonowym. Zbadano wpływ następujących czynników na kinetykę przewodzenia ładunku: właściwości anionu cieczi jonowej, skład polimerowej osnowy membrany oraz procentowy dodatek naturalnego napełniacza.



Rys. 1. Zależność logarytmu przewodnictwa właściwego od odwrotności temperatury dla cieczi jonowej z anionem BF₄⁻ (a) oraz NTf₂⁻ (b) [2].

Jednym z wyznaczonych parametrów była energia aktywacji procesu przewodzenia jonów Na⁺ zarówno w samym elektrolicie polimerowym, jak i w procesie przeniesienia ładunku na granicy faz elektrolit/elektroda (Rys. 1). Wyznaczone energie aktywacji procesu przewodzenia jonów w elektrolicie mieszczą się w zakresie 9–25 kJ/mol i silnie zależą od budowy anionu cieczi jonowej [2]. W przypadku przeniesienia ładunku przez granicę faz elektrolit/elektroda sięgają 50–80 kJ/mol, a odpowiedni dobór składu umożliwia uzyskanie wartości zbliżonych do energii aktywacji dla Li⁺ (71 kJ/mol) [2]. Ciecz jonowa jako plastyfikator nadaje żelowym elektrolitom polimerowym znaczne przewodnictwo właściwe (rzędu 10⁰ mS cm⁻¹) oraz stabilność elektrochemiczną sięgającą 4 V.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji numer 0911/SBAD/2402.

1. P. Gupta, S. Pushpakanth, M. A. Haider, S. Basu, ACS Omega. 2022, 7, 5605
2. A. Gabryelczyk, H. Smogór, A. Swiderska-Mocek, Electrochim. Acta. 2023, 439, 141645



Wpływ etoksylowanych alkoholi na szybkość sedymentacji węglanu wapnia do zastosowania w separacji flotacyjnej tworzyw sztucznych

Benita Malinowska^{1,2}, Konrad Terpiłowski²

^{1,2} Polska Korporacja Recyklingu w Lublinie, ² Katedra Zjawisk Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej
e-mail: terpil@umcs.pl,

Celem pracy jest określenie możliwości zastosowania etoksylowanych alkoholi jako surfaktantów poprawiających szybkość sedymentacji i mających zastosowanie do flotacyjnej separacji tworzyw sztucznych otrzymywanych ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego.



Rys 1. Mieszanka tworzyw sztucznych (głównie PP i ABS) otrzymywana ze sprzętu AGD

Prezentowane wyniki dotyczą wpływu niejonowych środków powierzchniowo czynnych, etoksylowanych alkoholi, na szybkość sedymentacji zawiesiny węglanu wapnia w wodzie wodociągowej. Najpierw przygotowano 30% zawiesiny węglanu wapnia w wodzie wodociągowej i zmierzono czas sedymentacji. Następnie przetestowano różne rodzaje surfaktantu i zbadano stabilność dyspersji.

Podziękowanie: DWD/6/0413/2022



Wpływ funkcjonalizowanych nanocząstek złota na organizację lipidów w wieloskładnikowych modelowych błonach biologicznych

Beata Tim^a, Paulina Błaszkiwicz^b, Alina Dudkowiak^a

^a*Instytut Fizyki, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań,*

^b*Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,*

ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań,

e-mail: beata.tim@doctorate.put.poznan.pl

W ostatnich latach popularność zyskało stosowanie modelowych błon biologicznych do badania wpływu nanocząstek złota (AuNPs) na organizmy żywe. AuNPs funkcjonalizowane za pomocą poli(tlenku etylenu) (PEG) są szeroko stosowane w medycynie, a także jako nośniki leków, czy szczepionek [1]. Funkcjonalizacja ma duże znaczenie ze względu na wpływ substancji na organizm człowieka. PEG, który jest stosowany do pokrycia powierzchni AuNPs odpowiada za wysoką stabilność i lepszą biokompatybilność substancji [2]. Etap funkcjonalizacji ma również zapewnić tworzenie stabilnych dyspersji AuNPs w rozpuszczalnikach organicznych oraz zapobiegać ich aglomeracji [3].

Zrozumienie interakcji zachodzących pomiędzy AuNPs a błoną komórkową ma ogromne znaczenie dla ich potencjalnych zastosowań terapeutycznych. Ze względu na złożony charakter strukturalny i dynamiczny błon biologicznych, badania wpływu substancji na ich właściwości prowadzi się w układach biomimetycznych [4]. W przeprowadzonych badaniach zastosowanymi układami biomimetycznym są monowarstwy lipidowe, które składają się z 1,2-dipalmitoilo-*sn*-glicero-3-fosfocholiny (DPPC) lub 1-palmitoilo-2-oleilo-glicero-3-fosfocholiny (POPC) oraz cholesterolu. W celu określenia wpływu AuNPs na organizację lipidów zastosowano technikę Langmuira. Na granicy faz powietrze-woda wytwarzano monowarstwy składające się z mieszanin lipidów oraz AuNPs. W czasie sprężania filmów powierzchniowych przeprowadzono ich obrazowanie za pomocą mikroskopii kąta Brewstera. Wykonano również badania relaksacji polegające na rejestrowaniu zmiany powierzchni względnej przypadającej na cząsteczkę w monowarstwie przy stałej wartości ciśnienia, w celu określenia wpływu AuNPs stabilności monowarstw lipidowych.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu 2022/45/N/ST5/01464 (B.T.) i 2023/48/C/ST4/00067 (P.B.).

1. L.M. Marques Neto, A. Kipnis, A.P. Junqueira-Kipnis, *Front Immunol.* 2017, 8, 136–143.
2. Y. Xu, R. He, D. Lin, M. Ji, J. Chen, *Nanoscale* 2015, 7, 2405 2433–2441.
3. F. Schulz, W. Friedrich, K. Hoppe, T. Vossmeier, H. Weller, H. Lange, *Nanoscale* 2016, 8, 7296–7308.
4. A.J. Sheridan, K.C. Thompson, J.M. Slater, *Biophys. Chem.* 2022, 290, 106896.



Zastosowanie ekstrakcji enzymatycznej wspomagannej ultradźwiękami do podniesienia efektywności wyodrębniania związków fenolowych z wycieków winogron

Natalia Stanek-Wandzel¹, Alicja Krzyszowska¹, Magdalena Zarębska¹, Katarzyna Gębura¹,
Tomasz Wasilewski^{1,2}, Zofia Hordyjewicz-Baran¹, Magdalena Tomaka¹

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.*

²*Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Chrobrego 7, 26-600 Radom.
e-mail: natalia.stanek@icso.lukasiewicz.gov.pl*

W świecie roślin związki fenolowe występują zarówno w postaci wolnej jak i w postaci związanej. Formy związane mogą być w postaci rozpuszczalnej jako glikozydy, jednak znacznie częściej występują w postaci nierozpuszczalnej, wiążąc się kowalencyjnie ze składnikami ścian komórkowych – z celulozą, hemicelulozą, ligniną i pektyną [1]. Z danych literaturowych wynika, że związane formy związków fenolowych stanowią dużą część ich całkowitej zawartości w materiale roślinnym, dlatego też ciągle poszukuje się efektywnych metod ich uwalniania z materiału roślinnego [2]. Nowoczesne techniki ekstrakcyjne są obecnie szeroko wykorzystywane jako narzędzia do uwalniania związków fenolowych z materiału roślinnego, a połączenie tych technologii może zapewnić osiągnięcie jeszcze większych wydajności [3]. Celem przedstawionych badań było opracowanie metody wykorzystującej połączenie ekstrakcji enzymatycznej z ekstrakcją ultradźwiękami do podniesienia efektywności uwalniania związków fenolowych z matrycy roślinnej jaką stanowią wycieki z winogron.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach projektu nr 2023/07/X/ST4/00840 w konkursie MINIATURA 7 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

1. Acosta-Estrada B.A., Gutiérrez-Uribe J.A., Serna-Saldívar S.O., Food Chem. 2014, 152, 46.
2. Adom K. K., Liu, R. H., J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 6182.
3. Le Wen L., Zhanga Z., Sunb D-W., Sivagnanama S.P., Tiwaria B.K., Crit Rev Food Sci Nutr. 2020, 60, 1826.



Synteza i badania wpływu rodzaju i zawartości skrobi na właściwości adsorpcyjne materiałów polimerowych względem barwników

Monika Wawrzekiewicz¹, Beata Podkościelna², Bogdan Tarasiuk², Patrycja Janacz¹

¹Katedra Chemii Nieorganicznej, ²Katedra Chemii Polimerów, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin
e-mail: monika.wawrzekiewicz@mail.umcs.pl

Barwniki, jako związki organiczne o złożonej strukturze, można znaleźć w ściekach z przemysłu tekstylnego, celulozowo-papierniczego, tworzyw sztucznych, farb i lakierów, kosmetycznego i spożywczego [1, 2]. Ich zawartość w ściekach waha się od 2 do 50%, w zależności od zastosowanej metody barwienia i rodzaju barwionego produktu [3]. Oprócz barwników, ścieki z tych gałęzi przemysłu mogą zawierać jony metali ciężkich, elektrolity, detergenty, kwasy i zasady, a także utleniacze i środki redukujące. Szczególnie niebezpieczne dla środowiska są barwniki typu azowego, które w pewnych warunkach mogą ulegać degradacji do toksycznych amin aromatycznych. Barwniki obecne w zbiornikach wodnych pogarszają ich jakość estetyczną, zwiększają biochemiczne i chemiczne zapotrzebowanie na tlen, upośledzają fotosyntezę i hamują wzrost roślin. Mogą one przenikać do łańcuchów pokarmowych fauny i ludzi oraz, poprzez bioakumulację, indukować procesy mutagenne i rakotwórcze [4]. Barwniki mogą nie tylko wywoływać kontaktowe reakcje alergiczne u ludzi, takie jak zapalenie skóry, nieżyt nosa lub astma, ale mogą również powodować uszkodzenia układu nerwowego, rozrodczego, immunologicznego czy enzymatycznego. Z tego powodu istnieje potrzeba usuwania barwników, np. techniką adsorpcji, ze ścieków przed ich uwolnieniem do środowiska.

Celem pracy była ocena rodzaju i zawartości skrobi na właściwości adsorpcyjne polimerów w postaci mikrosfer składających się z kopolimeru dimetakrylan glikolu etylenowego z octanem winylu względem barwników kwasowych.

1. L. Yang, Y. Sun, R. Yu, P. Huang, Q. Zhou, H. Yang, S. Lin, H. Zeng, J. Hazard. Mater. 2024, 469, e134101.
2. Y. Wei, A. Ding, Y. Chen, J. Environ. Manag. 2023, 343, e118168.
3. C. Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, P. Moulin, J. Environ. Manag. 2007, 83, 171.
4. R. Al-Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, Ecotoxic. Environ. Saf. 2022, 231, e113160.



Badania fizykochemiczne produktów kosmetycznych i chemii gospodarczej otrzymywanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju

Agata Wawrzyńczak¹, Monika Krzyżostan^{1,2}, Bartosz Woźniak^{1,3}, Izabela Nowak¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Dr Koziej Instytut Badań Kosmetyków, ul. Czerniakowska 58, 00-717 Warszawa

³Nowy Samochód S.A., ul Zbyszka Cybulskiego 3, 00-727 Warszawa
e-mail: agata.wawrzynczak@amu.edu.pl

Koncepcja zrównoważonego rozwoju produktów kosmetycznych i chemii gospodarczej cieszy się rosnącym zainteresowaniem wśród konsumentów i przedstawicieli branży nie tylko ze względu na aktualnie obowiązujące trendy, ale także rekomendację wdrożenia Europejskiego Zielonego Ładu. Projektowanie zrównoważonych kosmetyków i produktów chemii gospodarczej obejmuje wszystkie etapy ich wytwarzania i stosowania, począwszy od sposobu pozyskiwania i przetwarzania surowców, poprzez procesy technologiczne w trakcie produkcji, aż po dobór opakowań, dystrybucję oraz utylizację [1,2].

W ramach prezentowanych badań przygotowano emulsje kosmetyczne typu o/w i w/o do pielęgnacji skóry wrażliwej oraz szampony przeznaczone do mycia karoserii samochodowej. Podczas projektowania ww. formułacji szczególną uwagę zwrócono na źródła surowców, metody ich pozyskiwania, stopień biodegradowalności wg OECD 301B oraz toksyczność dla organizmów wodnych. Zdecydowana większość składników użytych w opracowanych recepturach pochodziła ze zrównoważonego przetwórstwa surowców roślinnych oraz z upcyklingu odpadów przemysłu spożywczego, co pozwoliło zmniejszyć zużycie wody, emisję gazów cieplarnianych i globalne zanieczyszczenie środowiska podczas ich syntezy. Ponadto, zastosowane procedury otrzymywania emulsji i szamponów opierały się na procesach o niskim zużyciu energii.

Przeprowadzone pomiary lepkości, gęstości oraz pH wykazały, że wszystkie otrzymane próbki cechują się parametrami fizykochemicznymi typowymi dla konkretnych grup produktów. Dodatkowo, badania wykonane techniką statycznego wielokrotnego rozpraszania światła (SMLS) potwierdziły, że opracowane receptury pozwalają na uzyskanie stabilnych w czasie emulsji kosmetycznych oraz szamponów samochodowych tworzących trwałą pianę o pożądanym właściwościach aplikacyjnych.

1. M. Krzyżostan, A. Wawrzyńczak, I. Nowak, Sustainability 2024, 16(7), 2757

2. A.M. Martins, J.M. Marto, Sustain. Chem. Pharm. 2023, 35, 101178



Badanie adsorpcji kolagenu i fitokeratyny na powierzchni węgla aktywnych uzyskanych z pestek derenia jadalnego oraz jej wpływu na mechanizm stabilności suspensji wodnych

Małgorzata Wiśniewska¹, Teresa Urban¹, Iwona Ostolska¹, Piotr Nowicki², Victoria Paientko³,
Alla Kustovska⁴, Vita Vedmedenko⁵, Natalia Kurinna⁶

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,
e-mail: malgorzata.wisniewska@mail.umcs.pl

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

³National Academy of Science of Ukraine, Institute of Surface Chemistry,
17 General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine

⁴Dragomanov Ukraine State University, Department of Biology, 9 Pyrohova Street, 9, 01601 Kyiv, Ukraine

⁵SPA - Vita product, 6, Novodarnytska Str., 02097, Kyiv, Ukraine

⁶ZELENAHA, 5, Shevchenka Str., Otrochi, Chernihiv region, 17021, Ukraine

Wiele produktów kosmetycznych występuje w formie suspensji, emulsji lub suspoemulsji. Bardzo często charakteryzują się one złożonym składem, co ma na celu zapewnienie pożądanych właściwości produktu. Ze względów użytkowych wymagana jest także wysoka stabilność takich układów pod kątem separacji faz (rozproszonej i rozpraszającej) oraz możliwość łatwej redispersji w przypadku rozdzielenia się faz preparatu. W obecnych czasach coraz większym zainteresowaniem cieszą się suspensje kosmetyczne zawierające węgiel aktywny [1-3], który wykazuje nie tylko znakomite właściwości oczyszczające, ale również działanie antybakteryjne, rozjaśniające, przeciwzapalne i kojące.

W związku z powyższym przeprowadzono badania mające na celu określenie stabilności suspensji cząstek węgla aktywnych (uzyskanych na drodze aktywacji chemicznej pestek derenia z wykorzystaniem K_2CO_3 i H_3PO_4 oraz ogrzewania mikrofalowego) rozproszonych w wodnej fazie ciągłej, zawierającej również polimery naturalne, takie jak kolagen lub fitokeratyna. Oba białka są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania skóry i włosów, dlatego też bardzo często są obecne w różnych formułacjach kosmetycznych. Ich adsorpcja na powierzchni węgla aktywnego może powodować znaczące zmiany w stabilności takich układów. Z tego powodu niezwykle istotne jest poznanie mechanizmu wiązania makrocząsteczek polimerowych na granicy faz, który determinuje strukturę warstewki adsorpcyjnej powstającej na powierzchni ciała stałego, mającej bezpośredni wpływ na trwałość suspensji. Pozwoli to na skuteczną kontrolę zachowania się produktów zawierających węgiel aktywny pokryte warstewkami białkowymi, co jest kluczowe dla ich praktycznego wykorzystania.

Co więcej, w celu wyjaśnienia mechanizmu stabilizacji/destabilizacji wodnych suspensji węgla aktywnych w obecności polimerów naturalnych przeprowadzono badania mające na celu określenie właściwości elektrokinetycznych i agregacyjnych takich układów. Stosując metody statycznego i dynamicznego rozpraszania światła wyznaczono potencjał dzeta oraz średni rozmiar utworzonych agregatów/flokuł w funkcji pH roztworu. Znak i wartość potencjału elektrokinetycznego są bardzo istotne dla trwałości układów koloidalnych, gdyż określony skład jonowy w obszarze płaszczyzny poślizgu (w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej) wokół cząstki determinuje bezpośrednio tendencję do oddziaływania z innymi cząstkami, a tym samym zdolność do tworzenia ich większych skupisk. Zbiorcza analiza tych wszystkich danych pozwala zaproponować mechanizmy rządzące stabilnością badanych układów, co nie tylko wzbogaca wiedzę w tym zakresie, ale również jest istotne ze względów aplikacyjnych.

1. N. Kania, S. Rio, E. Monflier, A. Ponchel, J. Colloid Interf. Sci. 2012, 371, 89.

2. H. Kaur, A. Bansiwali, G. Hippargi, G.R. Pophali, Environ. Sci. Pollut. Res. 2018, 25, 20473.

3. M. Sajjad, R. Sarwar, T. Ali, L. Khan, S.U. Mahmood, Int. J. Comm. Med. Public Health. 2021, 8, 4572.



Ocena skażeń radiologicznych oraz zdolności migracji emiterów promieniowania gamma w próbkach gleby z terenów zakładu przetwórstwa rud toru

Zhanat Idrisheva¹, Iwona Ostolska², Erik Sandybaev³, Ewa Skwarek², Gulzhan Daumova¹,
Małgorzata Wiśniewska²

¹*D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk 070001, Kazakhstan*

²*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin,
e-mail: malgorzata.wisniewska@mail.umcs.pl*

³*ECOSERVICE-S LLP, Ust-Kamenogorsk 070000, Kazakhstan*

Naturalnie występujące materiały promieniotwórcze (NORM – z ang. *Naturally Occurring Radioactive Material*) to radionuklidy, które są obecne samoistnie w przyrodzie. Jednakże, w wyniku różnych form działalności przemysłowych człowieka (włączając w to procesy wydobywania, ekstrakcji, oczyszczania, przetwarzania lub spalania surowców) wspomniane radioizotopy klasyfikowane są jako TENORM (z ang. *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*). Należy podkreślić, że składowanie, a także ekspozycja na procesy wymywania i erozji wpływa na migrację oraz biodostępność radionuklidów, co może prowadzić do wzrostu narażenia ludności na zwiększone dawki promieniowania jonizującego [1, 2].

Próbki gleby zostały pobrane z południowo-zachodniej części prawobrzeżnej strefy mieszkalnej miasta Ust-Kamenogorsk (Kazachstan), gdzie w latach 40. i 50. ubiegłego wieku funkcjonowało składowisko odpadów poflotacyjnych z przetwarzania rud metali ziem rzadkich i radioaktywnych (Zakład Metalurgiczny w Ulbie produkujący koncentraty monocyту, tantalu i cyny). Celem dokonania oceny skażenia terenu emiterami promieniowania gamma wykonano szereg pomiarów radiometrycznych. Badania terenowe przeprowadzono na łącznej powierzchni ok. 1500 m² używając przenośnego radiometru geologicznego SRP 68-01 i radiometru-dozymetru DKS-96 (DOZA). Następnie wykonano otwory wiertnicze o głębokości 1 metra, z których pobrano szereg próbek celem określenia zawartości emiterów promieniowania gamma, jak Ra-226, Th-232 oraz K-40. Zastosowanie rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej pozwoliło na analizę jakościową i ilościową składu pierwiastkowego próbek, zwłaszcza w aspekcie obecności metali ciężkich.

Dane zebrane w trakcie badań przeprowadzonych na terenie dawnego zakładu przeróbki rud toru i metali ziem rzadkich jednoznacznie wskazują, że gleba niewątpliwie została skażona substancjami radioaktywnymi. Rozmieszczenie emiterów promieniowania alfa lub beta w profilu glebowym potwierdza, że wspomniane radionuklidy gromadzą się na głębokości powyżej 40 cm. Przyczyną może być niewłaściwe składowanie odpadów poprodukcyjnych. Z uwagi na fakt, że na podobnej głębokości mogą znajdować się korzenie roślin wieloletnich, istnieje znaczne ryzyko włączenia się substancji radioaktywnych do łańcucha troficznego. Dodatkowo, obecność radionuklidów stwarza realne zagrożenie dla zwierząt żyjących w głębszych warstwach gleby. Analiza otrzymanych danych wskazuje, że znaczną część składowiska można uznać za odpady wysokoaktywne (obszary o całkowitej aktywności emiterów alfa > 10 000 Bq/kg).

1. F. Bou-Rabee, A.Z. Al-Zamel, R.A. Al-Fares, H. Bem, *Nukleonika* 2009, 54 3

2. D. Vearrier, J.A. Curtis, M.I. Greenberg, *Clin. Toxicol.* 2009, 95 161



Badania wpływu temperatury na wyznaczane parametry solwatacji w dwuskładnikowych układach rozpuszczalnikowych z wykorzystaniem wybranych sond solwatochromowych.

Elwira K. Wróblewska

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej;
e-mail: elwira.wroblewska@zut.edu.pl*

Wpływ rozpuszczalnika na widmo zależny jest od rodzaju substancji oraz właściwości zastosowanego rozpuszczalnika. O charakterze i sile oddziaływań pomiędzy substancją rozpuszczoną i rozpuszczalnikiem decyduje w dużej mierze jego polarność. Obserwowane w widmie barwnika zmiany wywołane zmianą rozpuszczalnika mogą być z powodzeniem wykorzystane do analizy oddziaływań typu substancja rozpuszczona – otoczenie.

Dzięki założeniom fizykochemicznego modelu SA-SAB-SB, stanowiącego solidną podstawę do badania i interpretacji oddziaływań w wielu możliwych do stworzenia układach rozpuszczalnikowych, uzyskać można dokładne wyniki i zdobyć użyteczne informacje o wewnętrznej budowie cieczy oraz o najbliższej okolicy wskaźnika solwatochromowego, uwzględniające również jego selektywną solwatację.

W oparciu o teoretyczny model solwatochromii, określający oddziaływania typu barwnik-rozpuszczalnik, opisano zachowanie się w binarnych układach rozpuszczalnikowych wybranych fenolanowych merocyjanin, pochodnych soli 7H-indolo[1,2-a]chinoliniowych.

Badania przeprowadzono pod kątem analizy wpływu temperatury na wyznaczane parametry solwatacyjne, głównie stałe równowag. Pomiary prowadzono w szerokim zakresie polarności, wg skali $E_T(30)$, w obszarach odpowiadających istnieniu trzech form barwnika – winylogu amidu, betainy oraz betainy związanej wodorowo, według fizykochemicznego modelu oddziaływań w czystych rozpuszczalnikach. Widma absorpcyjne w obszarze Vis rejestrowano w zakresie temperatur od 10-50°C.

Dzięki dopasowaniu równania wynikającego z teoretycznego modelu SA-SAB-SB do danych eksperymentalnych określono typ równowagi solwatacyjnej ustalającej się w badanych układach. Na podstawie wyznaczonych stałych równowag stwierdzono, że w każdym z badanych układów ma miejsce wymiana pojedyncza, co wskazuje na powstawanie solwatów typu sonda solwatochromowa-rozpuszczalnik. O bardzo dobrym dopasowaniu równania modelu do uzyskanych danych doświadczalnych świadczą wysokie współczynniki korelacji oraz niskie wartości odchylenia standardowego. Wyznaczone stałe równowag solwatacji wskazują, że w większości badanych układów preferowany jest rozpuszczalnik bardziej polarny, natomiast wzrost temperatury powoduje zmniejszenie wartości wyznaczonych stałych, co potwierdza uzyskane dla analogicznej grupy związków wyniki badań.

1. E.K. Wróblewska, J.A Soroka, K.B. Soroka, M. Gąsiorowska, J. Phys. Org. Chem. 2005, 18, 347
2. E.K. Wróblewska, J.A Soroka, M. Gąsiorowska, Pol. J. Chem. 2009, 83, 217
3. M.J. Sawicka, E.K. Wróblewska, K. Lubkowski, J.G. Sońnicki, Dyes Pigments, 2021, 186, 109033



Zwilżalność kwarcu przez wodne roztwory ramnolipidu, Tritonu X-165 i etanolu

Anna Zdziennicka, Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk

*Katedra Zjawisk, Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
e-mail: anna.zdziennicka@mail.umcs.pl.*

Kwarc jest bipolarnym ciałem stałym, którego napięcie powierzchniowe wynika z oddziaływań międzycząsteczkowych Lifhitzza-van der Waalsa i kwasowo-zasadowych. Zwilżalność kwarcu determinowana jest przez jego napięcie powierzchniowe i cieczy zwilżającej oraz międzyfazowe kwarc-roztwór. Z uwagi na różną aktywność powierzchniową i szerokie zastosowanie przeanalizowano zwilżalność kwarcu przez wodne roztwory ramnolipidu (RL), Tritonu X-165 (TX165) i etanolu (ET). Okazało się, że w żadnym przypadku nie wystąpiło całkowite zwilżenie kwarcu, a w zakresie niskich stężeń RL, TX165 i ET ich roztwory wykazywały zbliżoną zwilżalność kwarcu [1]. Przy wyższych stężeniach najmniejsze kąty zwilżania otrzymano dla roztworów TX165. Takie zachowanie badanych roztworów może wynikać między innymi ze zmian napięcia powierzchniowego kwarcu po osadzeniu na jego powierzchni kropli roztworu.

Biorąc to pod uwagę wyznaczono napięcie powierzchniowe kwarcu na podstawie pomiarów kąta zwilżania dla wody, formamidu i dijudometanu korzystając z równań Neumanna [2] oraz van Ossa i współ. [3]. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że wyznaczając napięcie powierzchniowe kwarcu należy uwzględnić obecność wody na jego powierzchni oraz podejście stosowane do wyznaczania tego napięcia.

Zmiany kąta zwilżania wodnych roztworów RL, TX165 i ET zostały także skorelowane ze zmianami stosunku napięcia powierzchniowego roztworu i kwarcu. Otrzymana zależność dla wodnych roztworów RL i TX165 jest liniowa w całym zakresie ich stężenia, dla ET obserwuje się odchylenie od liniowości w zakresie jego wysokich stężeń.

A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Colloids Interfaces*. 2023, 7, 71.

D. Li, A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992, 39, 299.

C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1987, 28, 35.



Zwilżalność w układzie kwarc-wodny roztwór mieszaniny ramnolipidu, Tritonu X-165 i etanolu-powietrze

Anna Zdziennicka, Katarzyna Szymczyk, Bronisław Jańczuk

*Katedra Zjawisk, Międzyfazowych, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
e-mail: anna.zdziennicka@mail.umcs.pl.*

W przypadku ciał stałych nie zawsze ich powierzchnie są całkowicie zwilżalne przez różne ciecze czy roztwory, co jest wymagane w wielu procesach przemysłowych i życiu codziennym. Przeprowadzone badania wykazały, że wodne roztwory ramnolipidu (RL), Tritonu X-165 (TX165) i etanolu (ET) nie zwilżają całkowicie powierzchni kwarcu [1]. W związku z tym zachodzi pytanie czy jest to możliwe przy zastosowaniu wodnych roztworów mieszanin RL, TX165 i ET o odpowiednim składzie i stężeniu. Na podstawie pomiarów kąta zwilżania (θ) mieszanin o stałym stężeniu RL, ET odpowiadających ich nienasyconej monowarstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór-powietrze i zmiennym stężeniu TX165 okazało się, że pomimo wystąpienia efektu synergetycznego w redukcji nie osiągnięto zerowego kąta zwilżania. Brak całkowitego zwilżania kwarcu może wynikać z obecności na jego powierzchni mieszanej warstwy adsorpcyjnej, co potwierdziła zależność cosinusa kąta zwilżania od odwrotności napięcia powierzchniowego roztworu oraz różnica pomiędzy pracą adhezji obliczoną z równania Younga-Dupre oraz van Ossa i współ. [2].

Analiza otrzymanych wyników przeprowadzona w oparciu o równanie Neumanna i współ. [3] pozwoliła na stwierdzenie, że napięcie powierzchniowe kwarcu zależy od stałego stężenia RL i ET, i zmieniającego się stężenia TX165 oraz że występuje efekt synergetyczny w redukcji napięcia powierzchniowego kwarcu. Wartości parametru oddziaływań międzycząsteczkowych obliczone na podstawie równań Younga-Dupre oraz Girifalco i Gooda oraz wyznaczonego napięcia powierzchniowego kwarcu są niższe od jedności, a ich zależność od napięcia międzyfazowego kwarc-roztwór jest liniowa.

1. A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Colloids Interfaces*. 2023, 7, 71.
2. C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1987, 28, 35.
3. D. Li, A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992, 39, 299.



Analiza strukturalna pochodnych 2-aminoimidazolonu - potencjalnych adjuwantów hamujących mechanizmy lekooporności

Ewa Żesławska¹, Wojciech Nitek², Aneta Kaczor³, Gabriella Spengler⁴ & Jadwiga Handzlik³

¹*Institute of Biology and Earth Sciences, University of the National Education Commission,
Podchorążych 2, 30-084 Kraków*

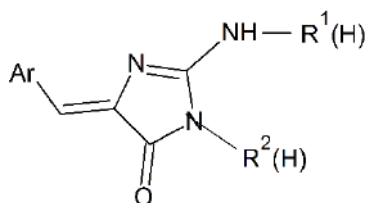
²*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

³*Jagiellonian University Medical College, Department of Technology and Biotechnology of Drugs,
Medyczna 9, 30-688 Kraków*

⁴*Department of Medical Microbiology and Immunobiology, Faculty of Medicine, University of Szeged,
Dóm tér 10, H-6720 Szeged, Hungary
e-mail: ewa.zeslawska@up.krakow.pl*

Lekooporność jest globalnym problemem w leczeniu chorób nowotworowych oraz wielu zakażeń bakteryjnych. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest poszukiwanie adjuwantów, czyli związków chemicznych zdolnych do blokowania co najmniej jednego mechanizmu lekooporności. Taką aktywność zaobserwowano wśród pochodnych 2-aminoimidazolonu [1-3].

W naszej grupie badawczej wykonano analizę strukturalną monokryształów serii pochodnych 2-aminoimidazolonu (Rys. 1). Związki te są niezwykle ciekawe, gdyż mogą tworzyć różne formy tautomeryczne. Ponadto, na podstawie wyznaczonych struktur krystalicznych, dla kilku pochodnych zaobserwowano występowanie przegrupowania Dimrotha podczas ich syntezy, co doprowadziło do otrzymania innej pochodnej niż zakładano na etapie projektowania tych związków. Różnice w topologii cząsteczki wpłynęły na ich zróżnicowane mechanizmy działań potencjalnego „adjuwanta” w teście hamowania wyrzutu pompy lub w testach działań cytotoksycznych w kombinacji z dokсорubicyną.



Rys. 1. Miejsca modyfikacji strukturalnych analizowanych pochodnych 2-aminoimidazolonu.

Wyznaczono struktury krystaliczne zarówno dla wolnych zasad, jak i chlorowodorków. W pochodnych zawierających pierścień piperazyny zaobserwowano możliwość protonowania trzech atomów azotu (dwa w piperazynie i jeden w imidazolonie). Protonowanie pierścienia piperazyny zmniejsza swobodę konformacyjną cząsteczki.

Podziękowanie: Badania finansowane z Projektu Badawczego Uczelni UKEN w ramach projektu nr DNa.711.83.2023.PBU.

1. A. Kaczor, K. Witek, S. Podlewska, J. Czekajewska, A. Lubelska, E. Żesławska *et al.* *Molecules*. 2019, 24, 438.
2. A. Kaczor, M. Nové, A. Kincses, G. Spengler, E. Szymańska. G. Latacz & J. Handzlik, *Molecules*, 2020, 25, 2258.
3. A. Kaczor, K. Witek, S. Podlewska, V. Sinou, J. Czekajewska, E. Żesławska *et al.* *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 2062.



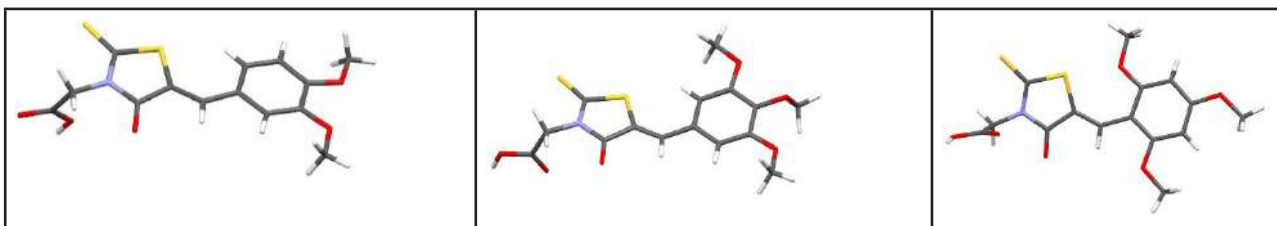
Analiza strukturalna metoksyowych pochodnych kwasu 5-benzylidenorodanino-3-octowego

Ewa Żesławska¹, Wojciech Nitek² & Waldemar Tejchman¹

¹*Institute of Biology and Earth Sciences, University of the National Education Commission, Podchorążych 2,
30-084 Kraków*

²*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: ewa.zeslawska@up.krakow.pl*

Pochodne rodaniny wykazują różnorodne działanie biologiczne m.in. przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciw pasożytnicze, przeciwwirusowe, przeciwnowotworowe [1-3]. Nasza grupa badawcza zainteresowana jest głównie poszukiwaniem pochodnych rodaniny wykazujących działanie przeciwbakteryjne i przeciw pasożytnicze. W otrzymanej wcześniej serii benzylidenowych i cynamylidenowych pochodnych rodaniny zawierających w pozycji 3 grupę karboksylową połączoną z pierścieniem rodaniny łącznikiem zawierającym od 1 do 5 atomów węgla, wyższą aktywność wykazały związki z łącznikiem jedno- i dwuwęglowym [4]. Obecnie skupiamy się na badaniu wpływu różnych podstawników w pierścieniu aromatycznym na aktywność biologiczną. Badania wykazały, że p-metoksycynamylidenowa pochodna kwasu rodanino-3-octowego posiada bardzo dobrą aktywność przeciw pasożytniczą [5]. Dlatego kolejnym etapem naszej pracy jest sprawdzenie wpływu liczby i położenia grup metoksyowych na aktywność biologiczną. Dla trzech nowo zsyntezowanych pochodnych kwasu rodanino-3-octowego zostały wyznaczone struktury krystaliczne (Rys. 1).



Rys. 1. Analizowane pochodne metoksyowe kwasu 5-benzylidenorodanino-3-octowego.

Przeanalizowano wpływ podstawników metoksyowych na geometrię badanych cząsteczek i na oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach. W cząsteczce zawierającej grupy metoksyowe w pozycjach 2, 4 i 6 zaobserwowano największe zaburzenie płaskości układu 5-benzylidenorodaninowego.

Podziękowanie: Badania finansowane z Projektu Badawczego Uczelni UKEN w ramach projektu nr DNa.711.83.2023.PBU.

1. S. Maddila, S. Gorle, S.B. Jonnalagadda, Expert Opin. Drug Discov. 2020, 15, 203.
2. L.J. Yin, A.K.D bin Ahmad Kamar, G.T. Fung, C.T. Liang, V.R. Avupati, Biomed. Pharmacother. 2022, 145, 112406.
3. S.M. Mousavi, M. Zarei, S.A. Hashemi, A. Babapoor, A.M. Amani, Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. 2019, 47, 1132.
4. W. Tejchman, I. Korona-Główniak, A. Malm, M. Żylewski, P. Suder, Med. Chem. Res. 2017, 26, 1316.
5. W. Tejchman, P. Kołodziej, J. Kalinowska-Tłuścik, W. Nitek, G. Żuchowski, A. Bogucka-Kocka & E. Żesławska, Molecules, 2022, 27, 2155.



Intensyfikacja transportu masy w obecności pola elektromagnetycznego na przykładzie transdermalnego transportu leków

Rafał Rakoczy¹, Paula Ossowicz-Rupniewska¹, Paulina Bednarczyk¹,
Maciej Konopacki¹, Marian Kordas¹, Anna Nowak²

1) Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii
Chemicznej, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin

2) Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, ul. Rybacka 1, 70-204 Szczecin

Transdermalne podawanie leków (TPL) stanowi alternatywę dla doustnego podawania leków i iniekcji podskórnych. Tego typu systemy są opracowywane od 1979 r., ale wciąż poszukuje się nowych metod zwiększenia transportu substancji aktywnych przez skórę, ponieważ jest to metoda bezpieczna, powszechnie stosowana, szczególnie u pacjentów z uszkodzonym przewodem pokarmowym lub w stanie śpiączki [1].

Istotnym czynnikiem ograniczającym TPL jest bariera skórna, która stanowi główną przeszkodę dla przenikania cząsteczek substancji aktywnych, co utrudnia rozwój tej metody podażu leków. Dlatego w literaturze przedmiotu można znaleźć różnego typu metody zwiększenia efektywności zjawisk transportowych przez skórę [2]. Wśród testowanych systemów znajdują się te, które dostarczają do organizmu małowcząsteczkowe lipofilowe leki lub stosują wzmacniacze w postaci odpowiednio dobranych związków chemicznych – promotorów wchłaniania. Stosowane są również techniki takie jak mikronakłucia, ablacja termiczna, mikrodermabrazja, elektroporacja i ultradźwięki. W ostatnich latach pojawiły się innowacyjne podejścia, wykorzystujące zaawansowane technologie, takie jak nanotechnologia i biotechnologia, które oferują nowe możliwości w zakresie TPL. Nanocząsteczki mogą służyć jako nośniki leków, umożliwiając bardziej precyzyjne dostarczanie substancji czynnych do pożądaných miejsc w organizmie. Biotechnologia, z kolei, pozwala na opracowanie biologicznie zgodnych materiałów, które mogą poprawić przenikalność skóry i zmniejszyć ryzyko reakcji alergicznych.

W ramach pracy zostanie przedstawiona alternatywna metoda do stosowanych obecnie systemów TPL, bazująca na zastosowaniu różnego typu pola elektromagnetycznego. Analizowany system zapewnia nieinwazyjną i bezbolesną metodę podawania leków, charakteryzujący się zwiększoną przenikalnością. Badania nad zastosowaniem pól elektromagnetycznych wykazały, że mogą one znacząco zwiększyć przepuszczalność skóry, co pozwala na skuteczniejsze dostarczanie leków. Ponadto, tego rodzaju metoda może być łatwo dostosowana do potrzeb indywidualnych pacjentów, co zwiększa jej potencjalne zastosowanie kliniczne.

1. A. Alkilani et al. *Pharmaceutics*, 2015, 7, 438.
2. M.R. Prausnitz et al. *Nat Biotechnol*, 2008, 26, 1261.

Sekcja 05

Analityka chemiczna i chemia środowiska





Wyzwania współczesnej chemii analitycznej

Bogusław Buszewski

*prof. Jana Czochralskiego Kujawsko-Pomorskie Centrum Badawczo-Rozwojowe,
Kraśnińskiego 4, Toruń, Polska
e-mail: bbusz@umk.pl*

Wśród nauk ścisłych i przyrodniczych centralne miejsce zajmuje współczesna chemia. Dzieje się tak dzięki jej wyjątkowemu udziałowi w bio- i ekoanalizie, a w szczególności w interpretacji zmian i procesów zachodzących na poziomie komórkowym (*-omiki*) oraz w ekosystemie. Chodzi o wielo- i interdyscyplinarne powiązania pomiędzy: środowiskiem, ekologią i technologią (*zielona chemia*) a medycyną, rolnictwem oraz innymi dyscyplinami i dziedzinami nauki i ekonomii, w tym inżynierią materiałową, ekonomią, socjologią i naukami prawnymi. Chemia, oprócz badań podstawowych, obejmuje opracowywanie procesów otrzymywania poszczególnych produktów oraz konstruowanie urządzeń i urządzeń, w których te procesy są realizowane. Ważnym ogniwem w tych wdrożeniach jest analiza chemiczna związana z jakościowym i ilościowym oznaczaniem analitów występujących w skomplikowanych i złożonych mieszaninach matrycowych. Pokazuje to, że chemia analityczna ma zastosowanie do układów wielkoskalowych w skali preparatywnej i zminiaturyzowanej, na poziomie śladowym i ultraśladowym. Dotyczy to szczególnie oznaczania związków nieorganicznych (np. specjacja), metaloorganicznych (np. nanokompozyty) i organicznych o różnej strukturze, właściwościach fizykochemicznych, masie cząsteczkowej (M_w) czy obecności różnych grup funkcyjnych należących do związków naturalnych pochodzenia i występujących w środowisku. Wiąże się to z wyborem odpowiedniej, skutecznej metody przygotowania próbki w połączeniu z metodą pomiarową oraz możliwością łączenia (*off-line, on-line*) z inną, kompatybilną i komplementarną techniką, np. sprzęganie ze spektrometrią mas (MS). Połączenie to umożliwia oznaczanie substancji na poziomie śladowym. Pozwala to na prowadzenie oznaczeń zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną (GLP) i dobrą praktyką produkcyjną (GMP), gwarantując dobrą jakość uzyskanych wyników (QC/QA).



Systemy *Organ(Heart)-on-a-Chip* jako narzędzia stosowane w inżynierii komórkowej.

Elżbieta Jastrzębska, Zbigniew Brzózka

Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska

Mikrosystemy przepływowe wykorzystywane do hodowli i analizy komórek określane są systemami typu *Organ-on-a-chip* [1,2]. Tego typu rozwiązania umożliwiają odwzorowanie funkcjonalności różnych organów/tkanek, np. serca, wątroby, jelita, płuca, trzustki zarówno w stanach fizjologicznych jak i patologicznych (np. nowotwory). Systemy *Organ-on-a-chip* zawierają odpowiednie mikrostruktury przeznaczone do wzrostu komórek, mikrostruktury doprowadzające komórki oraz roztwory, elementy zapewniające utrzymywanie odpowiedniej temperatury, a także różnego rodzaju elementy optoelektroniczne.

W ramach badań opracowaliśmy różne podejścia *Organ-on-a-Chip*, które zastosowano do prowadzenia analiz z wykorzystaniem materiału biologicznego pochodzącego z różnych tkanek. W szczególności ważnym parametrem było odwzorowanie naturalnego mikrośrodowiska komórek, m.in. poprzez prowadzenia hodowli trójwymiarowej (3D) oraz zapewnienie warunków przepływowych. W ramach prac uzyskiwałam przestrzenne (samoorganizacja komórek - agregaty, sferoidy, zastosowanie hydrożeli, mat nanowłóknistych) i złożone (kokultura komórek będących składowymi danej tkanki, unaczynienie) modele komórek, które odwzorowały mikrośrodowisko poszczególnych tkanek w systemach typu *Organ-on-a-Chip*. Zważywszy na istotną rolę badań związanych z chorobami układu sercowo-naczyniowego, podjęto tematykę opracowania systemów *Heart-on-a-Chip* pozwalających na uzyskanie modelu tkanki serca. Wykazano, że zastosowanie jednego z proponowanych rozwiązań: dynamicznej hodowli 2D w mikrosystemach, przestrzennej (w hydrożelu) hodowli komórek serca w mikrosystemach lub na nanowłóknach pozwala na uzyskanie bardziej zaawansowanych modeli komórek serca *in vitro* niż standardowe 2D hodowle komórkowe. Ponadto, wytworzono unaczynione modele komórkowe w mikrosystemach przepływowych. Opracowane modele komórek *in vitro* w systemach *Organ-on-a-Chip* stanowią mogą narzędzia stosowane w inżynierii komórkowej.

1. Żuchowska A., Baranowska P., Flont M., Brzózka Z., Jastrzębska E., Review: 3D cell-on-a-chip models in bioanalytical science, *Analytica Chimica Acta*, 1301, 2024, 342413
2. Kobuszewska A., Kołodziejek D., Wojasiński M., Jastrzębska E., Ciach T., Brzózka Z.: Lab-on-a-chip system integrated with nanofiber mats used as a potential tool to study cardiovascular diseases (CVDs), *Sensors and Actuators B – Chemical*, 2021, vol. 330, pp.1-12, Article number:129291. DOI:10.1016/j.snb.2020.129291



Od *Cells-on-a-Chip* do *Organ-on-a-Chip* – nowe narzędzia w terapiach medycznych

Elżbieta Jastrzębska, Zbigniew Brzózka

Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska

Hodowle komórek *in vitro* znajdują szerokie zastosowania m.in. w badaniu cytotoksyczności nowo opracowywanych związków, analizie migracji i interakcji międzykomórkowych oraz analizie mechanizmów komórkowych. Standardowe metody badania komórek w makroskali prowadzone są z wykorzystaniem dwuwymiarowej hodowli komórek. Hodowla tego typu jest uproszczonym modelem mikrośrodowiska, posiadającym szereg ograniczeń związanych z brakiem m.in. przestrzennego wzrostu komórek, macierzy zewnątrzkomórkowej czy przepływu medium hodowlanego. Jednym z rozwiązań, które może być zastosowane w inżynierii komórkowej są systemy typu *Lab-on-a-Chip*. Dotychczas opracowywane w tego typu systemach trójwymiarowe modele komórkowe oparte są na przestrzennym wzroście komórek, m.in. w postaci agregatów, sferoidów, wykorzystując hydrożele oraz rusztowania polimerowe.

Mikrosystemy, które stosowane są do hodowli komórek i odwzorowania ich naturalnego mikrośrodowiska nazywane są systemami *Cell-* oraz *Organ-on-a-Chip*. Stanowią one nowe, obiecujące podejście w hodowli komórek *in vitro*. Wykorzystywane są nie tylko do prowadzenia kompleksowych i wieloetapowych analiz komórek pochodzących z różnych tkanek, ale również badania cytotoksyczności związków i badania potencjalnych terapii. Co więcej stanowią one mikronarzędzia do naśladowania funkcji wybranych tkanek w warunków fizjologicznych i patologicznych.

1. Flont M., Jastrzębska E., Brzózka Z.: A multilayered cancer-on-a-chip model to analyze the effectiveness of new-generation photosensitizers, *Analyst*, 145, 2020, 6937-6947
2. Żuchowska A., Buta A., Dąbrowski B., Jastrzębska E., Żukowski K., Brzózka Z.: 3D and 2D cell models in a novel microfluidic tool for evaluation of highly chemically and microbiologically pure graphene oxide (GO) as an effective drug carrier, *Sensors and Actuators B* 302, 2020, 127064
3. Żuchowska A., Baranowska P., Flont M., Brzózka Z., Jastrzębska E., Review: 3D cell-on-a-chip models in bioanalytical science, *Analytica Chimica Acta*, 1301, 2024, 342413



Izotopy stabilne : nowe wyzwanie i nowe możliwości w analityce chemicznej

Ewa Bulska, Ludwik Halicz, Jakub Karasiński, Andrej Tupys

*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
e-mail: ebulska@chem.uw.edu.pl*

Nowym wyzwaniem analitycznym są wyniki badań wskazujących na występowanie istotnych efektów izotopowych w procesach zachodzących w przyrodzie. Poznanie zmienności stosunków izotopowych może być istotnym wskaźnikiem, między innymi różnych cykli biogeochemicznych pierwiastków w środowisku, wieku geologicznego czy biodostępności metali. Bardzo skuteczną metodą wykorzystywaną do wyznaczania stosunków izotopowych pierwiastków jest wielodetektorowa spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (MC-ICP-MS), pozwalająca na pomiary gwarantujące dokładne i precyzyjne wyniki. Metoda ta ma jednak wiele ograniczeń wynikających z wpływu obecnych w próbce składników powodujących efekty matrycowe. W wystąpieniu pokazane zostaną przykłady skutecznych strategii eliminacji zdiagnozowanych interferencji, a w tym również przystosowanych do celu danych pomiarów, strategii kalibracyjnych

Do najciekawszych przykładów, ilustrujących te nowe wyzwania, w tym opracowanie skutecznych scenariuszy kalibracji układu pomiarowego i przygotowania próbek można zaliczyć wykorzystanie reakcji generowania wodorków do oznaczania stosunków izotopowych galu, wykorzystanie odpowiednich procedur kalibracyjnych do badania efektów izotopowych w biotransformacji magnezu i seleniu w roślinach, czy też do badania procesów redoks chromu w środowisku.

Podziękowanie: Praca jest finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS-21 “Zastosowanie modelu ORM do precyzyjnego oznaczania stosunków izotopowych pierwiastków”. Umowa nr UMO-2021/41/B/ST4/04231.

1. J.Karasinski, A.Tupys, L.Halicz, E.Bulska, *Analytical Chemistry*, 2021, 93(40), 13548
2. L.F.M.Diaz, J.Karasinski, K.Wrobel, A.R.C.Escobosa, E.Y.Barrientos, L.Halicz, E.Bulska, K.Wrobel, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2023, 88(7), 655
3. J.Karasinski, E.Bulska, L.Halicz, A.Tupys, B.Wagner, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(11), 2468
4. J.Karasinski, A.Tupys, L.Yang, Z.Mester, L.Halicz, E.Bulska, *Analytical Chemistry*, 2020, 92(24), 16097
5. J.Karasiński, C.Nguyen-Marcińczyk, M.Wojciechowski, E.Bulska, L.Halicz, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35, 560



Uogólnione podejście do kalibracji analitycznej

Paweł Kościelniak

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,
e-mail: pawel.koscielniak@uj.edu.pl*

Prezentacja będzie poświęcona książce pt. „Calibration in Analytical Science. Methods and Procedures”, które ukazała się w 2023 roku nakładem wydawnictwa Wiley VCH. Dotyczy ona jednoczynnikowej kalibracji analitycznej rozumianej i przedstawionej jako integralna część każdej metody analitycznej, w tym zarówno analizy jakościowej, jak i ilościowej (Kościelniak, 2023).

Część teoretyczna książki oparta jest na definicji kalibracji analitycznej rekomendowanej przez IUPAC [1]. Definicja ta została rozszerzona i uogólniona w oparciu o wprowadzone pojęcia trzech funkcji kalibracyjnych: prawdziwej, rzeczywistej i modelowej. Wprowadzono również rozszerzone pojęcie uogólnionego wzorca kalibracyjnego, który może mieć charakter nie tylko chemiczny, ale także matematyczny, biologiczny lub fizyczny [2].

Kalibracja w analizie jakościowej została omówiona na kilkudziesięciu przykładach eksperymentalnych, głównie z zakresu chemii kryminalistycznej. Na tej podstawie opracowano proponowaną klasyfikację metod kalibracji w analizie jakościowej [3], spójną z powszechnie przyjętą klasyfikacją w analizie ilościowej. Kalibracja w analizie ilościowej jest przedstawiona w oparciu zarówno o powszechnie stosowane, jak i mniej znane, bardziej zaawansowane procedury i metody kalibracyjne. Opisano również szereg możliwości łączenia ze sobą rozmaitych metod kalibracyjnych i wykazano wynikające stąd korzyści analityczne. Specyficzne cechy i zdolności analityczne każdej metody zostały zweryfikowane teoretycznie (matematycznie) i udowodnione doświadczalnie.

Duża uwaga jest poświęcona błędom popełnianym na etapie kalibracji oraz źródłom i roli różnych efektów analitycznych odpowiedzialnych za te błędy. Wskazano na różne sposoby prowadzące do kompensacji błędów dzięki umiejętnie zaplanowanemu i zrealizowanemu procesowi kalibracji.

W książce udowodniono, że każda jakościowa i ilościowa metoda analityczna wymaga kalibracji przy użyciu odpowiedniego dla tej metody wzorca. Dotyczy to również metod powszechnie uważanych za bezkalibracyjne, takich jak analiza grawimetryczna, miareczkowa, kulometryczna czy sensoryczna. W takim ujęciu terminy jak „analiza bezkalibracyjna”, „kalibracja bezwzorcowa” czy „analiza absolutna” nie mają więc uzasadnienia.

1. K. Danzer, L.A. Curie, *Pure Appl. Chem.*, 1998, 70, 993
2. P. Kościelniak, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 2022, 149, 116547
3. P. Kościelniak, *TrAC - Trends Anal. Chem.*, 2022, 150, 116587



Micro- and Nano-Plastics Contaminants in the Environment

Reda Dzingelevičienė^{1,2}, Nerijus Dzingelevičius², Bogusław Buszewski^{1,3,4}

¹*Faculty of Health Sciences, Klaipeda University, H. Manto str. 84, 92294 Klaipeda, Lithuania,*

²*Marine Research Institute, Klaipeda University, Universiteto av. 17, 92294 Klaipeda, Lithuania*

³*Department of Environmental Chemistry and Bioanalytics, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, 9 Gagarin str. 7, 87 100 Torun, Poland*

⁴*Prof. Jan Czochralski Kuyavian-Pomeranum Scientific and Technology Center, Parkowa str.1, 87 134 Przysiek near Toruń, Poland*

Huge amounts of discarded land-based plastics find their way into the world's oceans, with estimates suggesting that up to 32 million tonnes will enter the oceans each year by 2050. Micro- and nano-plastic pollution has been of great concern to the scientific community in recent years. There is still a lack of information on the occurrence, distribution, flux, fate and potential hazards of micro- and nano-plastics to aquatic life and even humans. Rivers are recognised as a major pathway or contributor to the transfer of plastics between land surfaces, aquatic environments and the atmosphere. In the real environment, micro- and nano-plastics have extremely complex sources with more diverse occurrences and more hidden hazards, which poses great challenges in uncovering their toxic effects and potential health hazards. Micro- and nano-plastics are typically mixtures of heterogeneous plastic particles with a wide variety and complex composition. The chemical composition of micro- and nano-plastics and other hazardous materials has been identified using various analytical methods. Innovative water and wastewater treatment solutions have been applied to control the release of hazardous pollutants into the environment, ensure effective control of technological processes, improve water quality and reduce treatment costs.

Acknowledgement. This project has received funding from the Research Council of Lithuania (LMTLT), agreement No Nr. S-MIP-23-139.



Opakowanie jako narzędzie do oceny autentyczności produktu – spektroskopowa analiza porównawcza podłoży papierowych i tonerów techniką LIBS

A. Pawlaczyk, A. Wojtaszek, M.I. Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź.*

e-mail: malgorzata.szynkowska@p.lodz.pl

W branży kosmetycznej opakowania wykorzystywane są jako narzędzia wzrostu rozpoznawalności logo, pełniąc nie tylko rolę ochronną, ale również stanowiąc płaszczyznę komunikacji marki z klientem. Opakowania mają wpływ na tzw. pierwsze wrażenie i decyzję zakupową **jeszcze przed samym użyciem produktu**. Z tego względu, aby opakowanie skutecznie spełniało swoją rolę musi być autentyczne, wyróżniać się na tle konkurencyjnych produktów, przyciągać wzrok i budzić zainteresowanie klienta. Konkretny kształt opakowania, jego funkcjonalność, kolory, technika i rodzaj druku, użyte czcionki, czyli cechy kojarzone z daną marką, mogą być wykorzystane w badaniach tożsamości produktów w połączeniu z danymi uzyskiwanymi z udziałem nowoczesnych technik instrumentalnych. Współcześnie w rozwiązywaniu problemów badawczo-klasyfikacyjnych czy dyskryminacyjnych preferowane są techniki pozwalające na uzyskiwanie szerokiego spektrum informacji o badanych obiektach przy minimalnym ich uszkodzeniu. Coraz większym zainteresowaniem cieszy się spektroskopia emisyjna ze wzbudzeniem laserowym (LIBS) pozwalająca na przeprowadzenie szybkiej analizy chemicznej składu pierwiastkowego próbek wykorzystując krótki i skupiony impuls lasera do wytworzenia mikroplazmy na powierzchni. Analiza spektroskopowa emitowanego przez atomy i jony charakterystycznego promieniowania może dostarczyć cennych informacji o składzie analizowanych powierzchni. Spektroskopia LIBS oferuje wiele istotnych zalet w porównaniu z innymi technikami analizy elementarnej tj.: brak konieczności specjalnego przygotowania próbek, krótki czas pomiaru, szeroki zakres analizowanych pierwiastków, wliczając w to możliwość wykrywania m.in. H, Be, Li, C, N, O, Na i Mg oraz przeprowadzania analiz statycznych, dynamicznych czy profilowania [1-2].

Celem pracy było potwierdzenie możliwości wykorzystania techniki spektroskopii emisyjnej LIBS w badaniu papierowych materiałów opakowaniowych dedykowanych do różnych produktów kosmetycznych i perfum (materiał kryjący oraz podłoże papierowe). Dodatkowym aspektem prowadzonych analiz była weryfikacja przydatności badań składu pierwiastkowego materiałów opakowaniowych o charakterze półilościowym w kierunku oceny autentyczności wybranych produktów. Zgromadzone opakowania rozdzielono względem marki i scharakteryzowano pod kątem informacji takich jak rodzaj produktu i numer partii, a wytypowane do dalszych badań elementy różnych opakowań poddano analizie pod kątem występowania ewentualnych różnic za pomocą mikroskopu optycznego. Dane półilościowe pochodzące z zarejestrowanych widm emisyjnych techniką LIBS przeanalizowano względem wybranych parametrów tj. marka wykorzystując metodę wielowymiarową głównych składowych (PCA). Przeprowadzone badania dowiodły, że wyniki o charakterze półilościowym dotyczące analiz składu pierwiastkowego materiałów opakowaniowych mogą zostać z powodzeniem wykorzystane w dalszej weryfikacji autentyczności produktów kosmetycznych i perfum, a materiał kryjący oraz podłoże papierowe stanowią ważne elementy różnicujące dla rozpatrywanych opakowań. Jednocześnie wykazano, że najbardziej efektywnym podejściem przy identyfikacji autentyczności próbek jest połączenie informacji spektroskopowych z obserwacjami mikroskopowymi.

1. Z. Ahmed, M. Abdelhamid, Z. Abdel-Salam, V. Palleschi, M. Abdel-Harith, *Journal of Chemometrics* 2021, 35(5)
2. F. Cicconi, V. Lazić, A. Palucci, A. Assis, F. Romolo, *Sensors* 2020, 20(13)



Wprowadzanie pro-środowiskowych rozwiązań w procesie otrzymywania sorbentów polimerowych z odciskiem molekularnym dedykowanych do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych

Mariusz Marc¹, Wojciech Wojnowski^{1,2}, Francisco Pena-Pereira³, Marek Tobiszewski¹, Antonio Martín-Esteban⁴

¹Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska. e-mail: marmarc@pg.edu.pl

²Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033-Blindern, 0315 Oslo, Norwegia

³Centro de Investigación Mariña, Departamento de Química Analítica e alimentaria, Grupo QA2, Edificio CC Experimentais, Universidade de Vigo, Campus de Vigo, As Lagoas, Marcosende, 36310 Vigo, Hiszpania

⁴Departamento de Medio Ambiente y Agronomía, INIA-CSIC, Carretera de A Coruña km 7.5, 28040 Madrid, Hiszpania

W sposób klasyczny sorbenty polimerowe z odciskiem molekularnym (MIP) są opracowywane (w zależności od obszaru przeznaczenia) z wykorzystaniem szeregu technik polimeryzacji na bazie kilku podstawowych składników, takich jak: monomer funkcyjny; środek sieciujący; rozpuszczalnik/porogen; inicjator reakcji; nośnik (opcjonalnie) oraz substancja wzorcowa (lub jej analog strukturalny o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych). Prawidłowo dobrane składniki mieszaniny oraz warunki reakcji polimeryzacji pozwalają na otrzymanie materiału o odpowiedniej strukturze (szkielecie) charakteryzującej się obecnością specyficznych miejsc wiążących. Taki szkielet pozwala na selektywną izolację/wzbogacenie konkretnego związku chemicznego lub specyficznej grupy związków chemicznych z badanej próbki środowiskowej. W konsekwencji, stosowanie gotowych sorbentów typu MIP w procedurze analitycznej podnosi jej zieloność m.in. poprzez wzrost selektywności, efektywności procesu izolacji i/lub wzbogacania oraz możliwość wielokrotnego wykorzystania sorbentu (zredukowanie ilości odpadów stałych) [1,2].

Niemniej, proces otrzymywania sorbentów typu MIP nie do końca może być rozpatrywany, jako zielona, pro-środowiskowa procedura, gdyż w przypadku niepowodzenia reakcji generowane są odpady zawierające odczynniki organiczne. Dodatkowo, w procesie wymywania substancji wzorcowej zaliczanej do związków z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) lub związków endokrynnie czynnych (EDC), generowane są dodatkowe szkodliwe odpady [3,4]. Z tego względu uzasadnione oraz kluczowe wydaje się poszukiwanie alternatywnych rozwiązań pozwalających na zastąpienie szkodliwych odczynników organicznych oraz substancji wzorcowych bardziej przyjaznymi dla użytkownika i środowiska substancjami. Do tego celu zostało opracowane narzędzie AGREEMIP, które pozwala na przesiewowe dokonanie oceny „zieloności” procesu przygotowania nowego materiału sorpcyjnego typu MIP, umożliwia porównanie uciążliwości środowiskowej w różnych kryteriach oraz daje opcję do znalezienia mocnych i słabych punktów danej procedury syntezy MIP.

1. A. Martín-Esteban, Trends. Anal. Chem. 2013, 45, 169
2. E. Turiel, A. Martín-Esteban, Trends Anal. Chem. 2019, 118, 574-586
3. M. Arabi, A. Ostovan, J. Li, X. Wang, Z. Zhang, J. Choo, L. Chen, Adv. Mater. 2021, 33, 2100543
4. A. Martín-Esteban, J. Sep. Sci. 2022, 45, 233



Chromatografia cieczowa w analizie wybranych aktywnych biologicznie związków

Grażyna Chwatko

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska, ul. Pomorska 163/165 90-236 Łódź,
e-mail: grazyna.chwatko@chemia.uni.lodz.pl*

Wysokosprawna chromatografia cieczowa jest obecnie jedną z najbardziej rozpowszechnionych technik analitycznych, która umożliwia oznaczanie dużej grupy substancji obecnych w środowisku oraz wytwarzanych w procesach technologicznych. Technika ta charakteryzuje się dużą czułością, szybkością i niezawodnością oraz posiada szerokie spektrum zastosowań począwszy od analiz zanieczyszczeń środowiska oraz żywności, a kończąc na badaniach biochemicznych, farmaceutycznych, klinicznych i sądowych. Z uwagi na dostępność różnorodnych detektorów kompatybilnych z wysokosprawną chromatografią cieczową (spektrofotometryczne, spektrofluorymetryczne, rozproszenia światła przez odparowanie czy spektrometry mas) możliwe jest wykorzystanie tej techniki do oznaczania związków aktywnych biologicznie [1-5]. Zastosowanie danego sposobu detekcji jest warunkowane odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi analizowanych cząsteczek. Każda ze stosowanych technik detekcji posiada zarówno zalety jak i wady. Detektory rozproszenia światła przez odparowanie i spektrofotometryczne zaliczane są do detektorów uniwersalnych, lecz cechuje je niska czułość. Detektory spektrofluorymetryczne są bardziej czułe i selektywne w porównaniu do detektorów spektrofotometrycznych, lecz mniejsza liczba analitów wykazuje naturalną fluorescencję. Idealnym rozwiązaniem wydaje się być stosowanie spektrometrów mas, które są uniwersalne i pozwalają na oznaczanie śladowych stężeń analitów, lecz częstym problemem jest wpływ matrycy próbek na jonizację badanych związków.

Oznaczanie aktywnych biologicznie substancji jest prowadzone w próbkach pochodzenia naturalnego, charakteryzujących się dużą złożonością, gdyż obok analitów o ultraśladowym lub śladowym stężeniu występują często substancje o podobnych właściwościach fizykochemicznych i dodatkowo w bardzo dużym stężeniu. Najczęściej badanym materiałem biologicznym jest osocze/surowica, mocz, ślina, homogenaty tkanek zwierzęcych i roślinnych [1-5]. Napotykanym problemem analitycznym jest mała trwałość badanych cząsteczek, a złożony skład próbek zwykle uniemożliwia ich bezpośrednią analizę chromatograficzną. Nie ma uniwersalnej metody przygotowania próbek, która byłaby odpowiednia dla wszystkich analizowanych materiałów. W związku z tym w zależności od stanu skupienia próbki i właściwości analitu, materiał biologiczny przed analizą chromatograficzną poddawany jest operacjom wstępnym, polegającym na rozpuszczeniu próbki, uproszczeniu matrycy, wydzieleniu z niej analitu czy przekształceniu badanego związku w pochodną. Każdy z tych procesów wpływa na końcowy wynik i może być obciążony błędem, ale najczęściej jest nieunikniony nawet przy zastosowaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej w połączeniu z spektrometrią mas.

Podziękowanie: praca została sfinansowana przez Uniwersytet Łódzki w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” [numer grantu 61/2021].

1. J. Piechocka, N. Matwiej, M. Gawęł, M. Matyjaszczyk, R. Głowacki, G. Chwatko, *Sci. Rep.* 2023, 13, 20268
2. K. Kurpet, R. Głowacki, G. Chwatko, *Molecules*, 2021, 26, 3321
3. A. Kamińska, G. Chwatko, *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 10992
4. P. Olejarz, G. Chwatko, P. Kubalczyk, K. Purgat, R. Głowacki, K. Borowczyk, *Pharmaceuticals*, 2020, 13, 367
5. A. Bekier, J. Gatkowska, M. Chyba, J. Sokołowska, G. Chwatko, R. Głowacki, A. Paneth, K. Dzitko, *Eur. J. Med. Chem.* 2022, 244, 114812



Zastosowania spektrometrii mas i technik omicznych w badaniach biomedycznych i analizie żywności

Emilia Fornal

*Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Zakład Bioanalitiky,
ul. Jaczewskiego 8b, 20-090, Lublin
e-mail: alicjatrzpil@umlub.pl*

Chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (LC/MS) oraz techniki omiczne są kluczowymi narzędziami analitycznymi we współczesnych badaniach biomedycznych i analizie żywności [1-5]. Umożliwiają kompleksowe badanie mechanizmów patofizjologicznych oraz identyfikację nowych biomarkerów chorób, wspierając rozwój medycyny spersonalizowanej, opracowanie modeli predykcyjnych progresji chorób i nowych metod diagnostycznych. Pozwalają na dokładną ocenę składu chemicznego żywności, identyfikację związków bioaktywnych, badanie wartości odżywczej oraz kontrolę jakości i bezpieczeństwa żywności. Są nieocenione w wykrywaniu pozostałości pestycydów, leków weterynaryjnych, zanieczyszczeń organicznych i patogenów. Wspierają badania nad żywnością funkcjonalną, rozwój produktów prozdrowotnych oraz uwierzytelnianie i wykrywanie zafałszowań żywności.

Podczas wykładu omówione zostaną przykłady zastosowania LC/MS i technik omicznych w badaniach nad bioaktywnymi składnikami żywności, w poszukiwaniu markerów chorób i autentyczności składników żywności. Przedstawione zostaną wyniki badań prowadzonych dla różnych grup produktów spożywczych, takich jak mięsa, produkty wegetariańskie, oleje jadalne, propolis, owoce, warzywa i soki oraz rezultaty badań nad wpływem kwasów fenolowych na strukturę białek glutenowych w modelowym cieście chlebowym. Wnioski z tych badań wskazują, że znaczenie spektrometrii mas i technik omicznych w zapewnianiu jakości i bezpieczeństwa żywności oraz w dziedzinie żywienia i medycyny będzie nadal wzrastać. Omówione zostaną również ograniczenia technik oraz przysze trendy w ich zastosowaniach.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków: Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, grant nr TANGO-IV-C/0003/2019-00; Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2018/31/B/NZ9/02762, Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2019/35/B/NZ9/02854; Uniwersytetu Medycznego w Lublinie, DS670.

1. Thomas, S.N., French, D., Jannetto, P.J. et al. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for clinical diagnostics. *Nat Rev Methods Primers* 2, 96 (2022). <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00175-x>
2. J-J. Cui, L-Y. Wang, Z-R. Tan, H-H. Zhou, X. Zhan, J-Y. Yin Mass spectrometry-based personalized drug therapy, *Mass Spectrometry Reviews* (2020). <https://doi.org/10.1002/mas.21620>
3. Bravo-Veyrat, S., Hopfgartner, G. Mass spectrometry based high-throughput bioanalysis of low molecular weight compounds: are we ready to support personalized medicine?. *Anal Bioanal Chem* 414, 181–192 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03583-2>
4. A. Stachniuk, A. Sumara, M. Montowska, E. Fornal, Liquid chromatography–mass spectrometry bottom-up proteomic methods in animal species analysis of processed meat for food authentication and the detection of adulterations. *Mass Spectrometry Reviews* 2019. <https://doi.org/10.1002/mas.21605>
5. *Mass Spectrometry in Food Analysis*, edited by Leo Nollet, Robert Winkler. CRC Press 2022, ISBN 9781003091226. <https://doi.org/10.1201/9781003091226>



Nowe trendy w rozwoju polimerów z odciskiem cząsteczkowym do selektywnej ekstrakcji

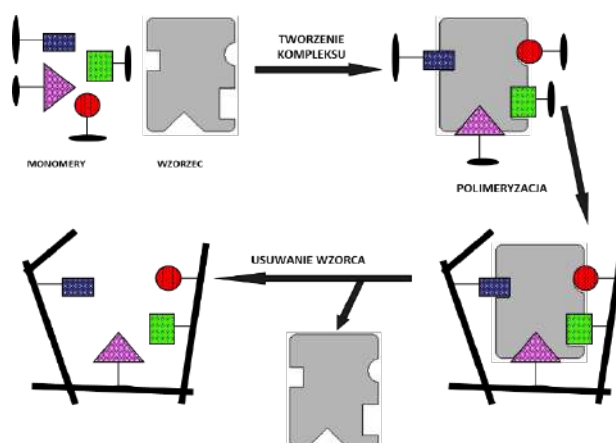
Piotr Wiczorek, Anna Poliwoda

Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii, Pl. Kopernika 11a, 45-040 Opole,
e-mail: anna.poliwoda@uni.opole.pl

Polimery z odciskiem cząsteczkowym (MIP, ang. *molecularly imprinted polymers*) są zaawansowanymi materiałami syntetycznymi, które wyróżniają się wyższą selektywnością wobec określonych związków chemicznych, co zwiększa efektywność izolacji i wzbogacania wielu analitów z próbek biologicznych, przewyższając tradycyjne komercyjne narzędzia ekstrakcyjne. Selektywność i molekularne właściwości rozpoznawcze syntetyzowanych MIP zależą od starannego doboru parametrów chemicznych, takich jak typ matryca, rodzaj i ilość użytych monomerów funkcjonalnych i usieciowujących, inicjatorów polimeryzacji oraz rozpuszczalników porogennych. Również technika polimeryzacji ma kluczowy wpływ na strukturę otrzymanych MIP, wpływając na porowatość i powierzchnię właściwą, a także dobór nośnika w przypadku syntezy MIP w warstwie powierzchniowej.

W trakcie polimeryzacji, funkcjonalne monomery i cząsteczki matrycy tworzą kompleksy, które są zamykane w trójwymiarowej sieci polimerowej dzięki środkowi sieciującemu i odpowiedniemu rozpuszczalnikowi. Po usunięciu matrycy, pozostają selektywne miejsca rozpoznania, które są specyficzne dla pierwotnych cząsteczek szablonu i mogą wiązać wzorce lub podobne strukturalnie anality (Rys.1). Kluczowe zalety MIP-ów to ich prosta synteza, wysoka stabilność chemiczna, odporność termiczna oraz zdolność do selektywnego rozpoznawania specyficznych związków chemicznych. Dzięki wysokiej selektywności, anality wyizolowane za pomocą MIP mogą być bezpośrednio analizowane z użyciem technik chromatograficznych i elektroforetycznych.

W ostatnich latach zaobserwowano znaczny rozwój w kierunku zwiększenia selektywności materiałów sorpcyjnych z odciskiem cząsteczkowym, stosowanych w ekstrakcji. Niniejsza prezentacja przedstawi przegląd najnowszych trendów w tworzeniu MIP-ów oraz ich zastosowania w analizie biologicznie aktywnych związków, zarówno niskocząsteczkowych, jak i dużych makrocząsteczek. Szczególny nacisk zostanie położony na omówienie nowych technologii produkcji MIP, ich zalet i wad, oraz analitycznego potencjału aplikacyjnego.



Rys. 1. Schemat wdrukowania cząsteczkowego



Analiza fitochemiczna i biologiczna ekstraktów z winorośli właściwej jako narzędzie w ocenie ich wielofunkcyjnego potencjału kosmetycznego

Magdalena Anna Malinowska

*Katedra Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki,
e-mail: magdalena.malinowska@pk.edu.pl*

Obecnie, poszukiwanie nowych biomolekuł wymaga przestrzegania planu zrównoważonego rozwoju oraz stosowania procesów opartych na zasadach zielonej chemii. Związki chemiczne obecne w ekstraktach z winorośli wykazują znaczący potencjał przeciwstarzeniowy, redukując stres oksydacyjny w skórze i regulując aktywność wielu enzymów zaangażowanych w spowolnienie procesów starzenia się komórek [1]. Obecnie, większość badań skupia się na wybranych metabolitach obecnych w winogronach, takich jak *trans*-resweratrol, których właściwości kosmetyczne i dermatologiczne są dobrze określone. Jednak winorośl obfituje w bardzo wiele innych aktywnych metabolitów, których potencjał kosmetyczny jest nadal nieznan [2,3]. Winorośl *Vitis vinifera L.* Charakteryzuje się niezwykłą różnorodnością odmianową, z ponad 10 000 odmianami winogron zarejestrowanymi na całym świecie. Warto podkreślić, że w różne organy winorośli (liście owoce, pestki, gałązki) charakteryzują się różnymi profilami metabolicznymi. Na szczególną uwagę zasługują tkanki drzewne winogron, ponieważ gromadzą różne bioaktywne związki, w szczególności stilbenoidy. Co istotne, gałązki z winorośli stanowią odpad przemysłu winiarskiego, zatem ich potencjał biologiczny nie jest w pełni wykorzystywany [3].

Celem badań było zbadanie i porównanie profili metabolicznych różnych odmian i organów winorośli, a następnie ocena potencjału biologicznego wybranych ekstraktów jako składników aktywnych do pielęgnacji skóry o wielokierunkowym działaniu kosmetycznym.

Analizy chromatograficzne oparte na były na technologii UPLC-DAD-MS/MS, ich celem była identyfikacja odmian o szczególnych metabotypach do wykorzystania w kosmetykach. Po wytypowaniu odmian i organów o najbogatszych profilach fitochemicznych, zastosowano narzędzia chemometryczne w celu integracji danych przy użyciu takich narzędzi jak: PCA (Principal Component Analysis) - Analiza Składowych Głównych, PLS-DA (Partial Least Squares Discriminant Analysis) - Analiza Dyskryminacyjna Częściowych Najmniejszych Kwadratów, a także HCA (Hierarchical Cluster Analysis) - Analiza Skupień Hierarchicznych. Odmiany winogron o największym potencjale kosmetycznym zostały zbadane pod kątem działania antyoksydacyjnego (metodami DPPH, ABTS, CUPRAC i FRAP) a także pod kątem działania wybielającego (inhibicja tyrozynazy) i odmładzającego (aktywacji syrtuiny SIRT1). Ważnym aspektem badanym podczas przeprowadzanych analiz, oprócz samej odmiany winorośli oraz jej organu, był wpływ warunków środowiskowych na skład chemiczny ekstraktów z winorośli. Zastosowane techniki badawcze stanowią skuteczne narzędzie w selekcji odmian i organów winorośli o wielokierunkowym działaniu na skórę.

Podziękowanie: Pragnę serdecznie podziękować Laboratorium Biotechnologii i Biomolekuł Roślinnych (BBV) Uniwersytetu w Tours we Francji, a w szczególności Zespołowi dr Arnaud Lanoue, za umożliwienie przeprowadzenia badań nad profilami metabolicznymi oraz wykonania analiz chemometrycznych winorośli w ramach stażu w latach 2019-2020.

1. M. A. Malinowska, K. Billet, S. Drouet, T. Munsch, M. Unlubayir, et al., *Molecules*. 2020, 25(9), 2203
2. T. Munsch, M. A. Malinowska, M. Unlubayir, M. Ferrier, C. Abdallah, et al., *Food Chem. X*. 2024, 22, 101362
3. M. A. Malinowska, M. Sharafan, A. Lanoue, M. Ferrier, C. Hano, et al., *Sci. Rad.* 2023, 2(3), 268
4. M. Ferrier, K. Billet, S. Drouet, D. Tungmunnithum, M. A. Malinowska, et al., *Molecules*, 2022, 27(13), 4029



Oznaczanie lotnych związków organicznych techniką Headspace-SMPE w połączeniu z GC/MS

Beata Kultys

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Środowiska,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: beatakultys@uj.edu.pl*

Obecnie do oznaczania lotnych związków organicznych w próbkach środowiskowych stosuje się najczęściej techniki chromatograficzne. W przypadku chromatografii gazowej niezbędna jest wcześniejsza ekstrakcja analitów do rozpuszczalnika organicznego albo przeprowadzenie ekstrakcji do fazy gazowej (headspace) lub fazy stałej (SPME). Stosując technikę analizy fazy nadpowierzchniowej jak i headspace w połączeniu z ekstrakcją do fazy stałej (Headspace-SPME) nie używa się rozpuszczalników, co jest niewątpliwie ich zaletą. W ramach wystąpienia zostaną porównane techniki headspace, headspace-SPME i headspace-SPME Arrow, jak również zostaną przedstawione przykłady zastosowań zaczerpnięte z literatury oraz badania własne weryfikujące zakres stosowalności. Aby w pełni wykorzystać możliwości tej techniki istotnym jest wybór odpowiedniego włókna oraz ustalenie optymalnych warunków ekspozycji. Modyfikowanie warunków analizy (skład roztworu, warunki inkubacji próbki) pozwoliło na oznaczanie nie tylko lotnych ale również półlotnych związków organicznych w próbkach testowych.

Podziękowanie: Badania zostały wykonane z użyciem sprzętu zakupionego z funduszy Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, Działanie 4.2. Grant numer POIR.04.02.00-00-D001/20, "ATOMIN 2.0 – Centrum badań materiałowych w skali ATOMowej dla Innowacyjnej gospodarki".



Identyfikacja produktów spalania zabudowy samochodów hybrydowych/elektrycznych z wykorzystaniem systemów mobilnych

Przemysław Kosobucki, Krystian Piesik

*Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz*

Tworzywa sztuczne to powszechny materiał budulcowy współczesnych samochodów. Elementy takie jak: fotele samochodowe, tablice rozdzielcze, tapicerki, osłony silnika, akumulatory, osłony przewodów, najczęściej zbudowane są z materiałów polimerowych. Wraz ze wzrostem różnorodności stosowanych materiałów, wzrasta też ilość związków chemicznych wykorzystywanych do ich produkcji. Tworzywa polimerowe poddane niewłaściwej obróbce np. spalaniu, mogą emitować związki toksyczne, działające niewłaściwie na organizm człowieka. Badania prowadzone w ostatnich latach udowodniły że wszechobecnie stosowane tworzywa sztuczne wpływają na wzrost szybkości rozprzestrzeniania się pożaru, emitując przy tym większe ilości toksycznych związków. Z takim problemem spotyka się Państwowa Straż Pożarna podczas pożarów obiektów ale także podczas pożarów samochodów osobowych.

W pracy przedstawiono wyniki identyfikacji związków chemicznych emitowanych podczas spalania wybranych elementów pojazdu. Do badań in-situ wykorzystano dedykowane rurki wskaźnikowe oraz przenośny detektor wielogazowy z czujnikiem PID. Równoległe próbki gazów spalinowych zostały zaadsorbowane na węglu aktywnym i poddane w laboratorium analizie z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem masowym.

Podczas pożaru tworzyw sztucznych mogą tworzyć się zarówno produkty rozkładu termoutleniającego, jak i całkowitego lub niecałkowitego spalania. Poniżej temperatury zapłonu wydzielają się produkty rozkładu termoutleniającego, powyżej zaś – produkty spalania. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrem masowym potwierdziła wyniki uzyskane z wykorzystaniem systemów mobilnych.



Określanie stopnia N-homocysteinyłacji białek osocza z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej

Rafał Głowacki, Justyna Piechocka

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska, ul. Pomorska 163/165 90-236 Łódź,
e-mail: rafal.glowacki@chemia.uni.lodz.pl

Cykliczny tioester jakim jest tiolakton homocysteiny (HTL) wykazuje wysoką reaktywność w stosunku do białek osocza, w wyniku czego dochodzi do ich potranslacyjnej modyfikacji zwanej N-homocysteinyłacją. W konsekwencji powstają białka o nieodwracalnie zmienionych właściwościach, a przyczyną takiego stanu rzeczy jest utworzenie wiązania amidowego pomiędzy HTL i grupą ε-aminową reszt lizyny w białku [1]. Co ważne, przemiany te zachodzą w organizmie człowieka w stanie fizjologicznym, przy zapewnieniu odpowiedniej podaży składników odżywczych stanowiących źródło metioniny oraz witamin B₁₂, B₆ oraz B₉. Proces N-homocysteinyłacji jest nieodwracalny i w przeciwieństwie do dobrze znanej reakcji S-homocysteinyłacji niesie za sobą poważne konsekwencje dla organizmu. Podwyższony poziom N-homocysteinyłowanych białek jest łączy z rozwojem chorób cywilizacyjnych, głównie zaś z patologiami układu sercowo-naczyniowego [2].

Analityka homocysteiny połączonej z białkami wiązaniem amidowym (N-Hcy) jest dość skomplikowana a uzyskanie powtarzalnych i wiarygodnych wyników nastęrcza wiele trudności. Najbardziej wymagającym jest niewatpliwie wieloetapowe przygotowanie próbki, podczas którego bardzo często w końcowym rozrachunku z N-Hcy powstaje HTL. W związku z tym rozdzielanie chromatograficzne może bazować na dobrze znanych metodach, które umożliwiają oznaczanie tego tioestru [3, 4]. Dotychczas opracowano zaledwie kilka metod, które umożliwiają oznaczanie N-Hcy a bazują one głównie na derywatywacji chemicznej analitu z aldehydem *o*-ftalowym [5] lub halogenosulfonylobenzofurazanami [6]. Cechuje je szereg ograniczeń, które w praktyce eliminują je z badań populacyjnych. W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie efektywna metodologia, która umożliwi oznaczanie N-Hcy w próbkach osocza człowieka, i która z jednej strony wykorzystuje typowe kroki podczas przygotowania próbki, z drugiej zaś skutecznie niweluje ich wpływ na błąd pomiaru. Rozdzielanie odbywa się w trybie chromatografii w odwróconym układzie faz, a do identyfikacji analitu wykorzystywany jest detektor spektrofluorymetryczny. W porównaniu z opisanymi w literaturze opracowana metodologia posiada wiele zalet, w tym m.in. niewielkie zużycie odczynników i materiałów laboratoryjnych oraz krótki czas analizy, co może uczynić ją przydatną w badaniach rutynowych prowadzonych na dużej liczbie próbek.

Badania w części zostały sfinansowane z projektu NCN nr 2017/27/B/ST4/01476

1. H. Jakubowski, Homocysteine in protein structure/function and human disease. Chemical biology of homocysteine-containing proteins, 1st ed., Springer Vienna, Vienna, 2013.
2. H. Jakubowski, *Physiol. Rev.* 2019, 99, 555
3. J. Piechocka, R. Głowacki, *Talanta*, 2024, 272, 125791
4. J. Piechocka, R. Głowacki, *Trends Anal. Chem.* 2023, 159, 116906
5. R. Głowacki, E. Bald, H. Jakubowski, *Amino Acids*. 2011, 41, 187
6. A. Y. Uji, Y. Motomiya, N. Hanyu, F. Ukaji, H. Okabe, *Clin. Chem.* 2002, 48, 941



Zmodyfikowany tryptofanem fuleren C_{70} stabilizowany za pomocą nanorurek węglowych – zateżnienie i adsorpcja jonów wanadu w roztworach wodnych

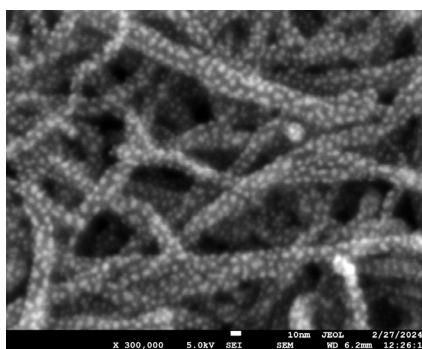
Marcin Musielak¹, Maciej Serda¹, Madhav Chavhan², Rafał Sitko¹

¹*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*

²*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, 30. dubna 22, Ostrava 701 03, Czech Republic
e-mail: marcin.musielak@us.edu.pl*

Nanomateriały węglowe, choć odkryte już wiele lat temu, nadal fascynują badaczy swoimi niezwykłymi właściwościami fizykochemicznymi. Szczególnie interesujące są fulereny, które jako jedne z alotropowych form węgla, wyróżniają się wyjątkową strukturą, w której atomy układają się w sferyczne, heksagonalne i pentagonalne formacje. Wśród nich fuleren C_{70} zwraca szczególną uwagę, ze względu na swój charakterystyczny elipsoidalny kształt i niewielkie rozmiary. Fuleren ten, choć wykazuje imponującą stabilność fizykochemiczną, może zostać poddany utlenianiu, otwierając tym samym możliwość jego dalszej modyfikacji chemicznej. Pomimo wielu zalet, stosowanie fulerenu C_{70} w środowiskach wodnych wiąże się z pewnymi trudnościami wynikającymi z jego hydrofobowego charakteru. Aby poprawić jego rozpraszalność w wodzie, konieczne jest utlenienie powierzchni. Jednak małe rozmiary fulerenu C_{70} , połączone z hydrofilowymi właściwościami po utlenieniu, mogą powodować jego zbyt dużą rozpuszczalność, co stanowi wyzwanie w praktycznych zastosowaniach.¹

Celem niniejszych badań było stworzenie nowego typu nanomateriału węglowego na bazie fulerenu C_{70} , który będzie stabilny w roztworach wodnych, a jego właściwości chemiczne umożliwią adsorpcję jonów wanadu w roztworach wodnych. W tym celu utleniona struktura fulerenu w postaci hydroksyfulerenu C_{70} została poddana modyfikacji tryptofanem (Trp), a następnie ustabilizowana nanorurkami węglowymi (CNT).



Rys. 1. Struktura CNT-Trp- C_{70} wykonana za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej z widocznymi nanocząstkami fulerenu C_{70} .

Otrzymany materiał adsorpcyjny poddano dokładnym badaniom strukturalnym przy użyciu mikroskopii elektronowej SEM i TEM. Ponadto przebadano jego właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów wanadu, tj. wpływ pH, czasu i objętości na efektywność sorpcji oraz przebadano mechanizm adsorpcji wanadu wykorzystując równania kinetyczne pseudo-pierwszego i -drugiego rzędu oraz izotermy adsorpcji Langmuira i Freundlicha. Wyniki potwierdzają, że opracowany materiał może znaleźć potencjalne zastosowanie w selektywnym zateżnieniu oraz analizie specyjacyjnej wanadu w wodach.

Badania finansowane w ramach grantu NCN PRELUDIUM 2022/45/N/ST4/00704

1. R. Sitko, M. Musielak, M. Serda, E. Talik, A. Gągor, B. Zawisza, M. Małecka, Sep. Pur. Technol. 2021, 277, 119450



Zastosowanie LC-MS w analizie nierafinowanego, tłoczonego na zimno oleju z pestek czarnej porzeczki

Agata Sumara, Anna Stachniuk, Anna Kozub-Pędrak, Alicja Trzpil, Paulina Marzec, Emilia Fornal

*Uniwersytet Medyczny, Wydział Biomedyczny, Katedra Dietetyki i Bioanalityki,
Zakład Bioanalityki, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin
e-mail: agatasumara@umlub.pl*

Nasiona oleiste, z których pozyskiwane są oleje roślinne posiadają średnio 15% zawartości tłuszczu, jak również są bogatym źródłem białka. W procesie tłoczenia uzyskiwany jest nie tylko cenny, bogaty w związki aktywne biologicznie olej, ale również wyłoczyny uzyskane w procesie tłoczenia z zastosowaniem prac mechanicznych są bogatym źródłem białka oraz błonnika [1]. Z uwagi na wysoki koszt produkcji oleju z pestek czarnej porzeczki (łac. *Ribes nigrum* L.) oraz duże zainteresowanie konsumentów produktami pochodzenia naturalnego, czyni go podatnym na celowe zafałszowania tańszymi olejami roślinnymi. Istnieje zatem wysoka potrzeba wdrażania nowych metod analitycznych umożliwiającą detekcję nieprawidłowości w składach produktów olejowych [2].

Celem pracy było zastosowanie ultrasprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrem mas typu kwadrupol- analizator czasu przelotu (LC-QTOF) w analizie proteomicznej. Przeprowadzone badania pozwoliły na wyselekcjonowanie specyficznych markerów peptydomicznych charakterystycznych dla tłoczonego na zimno oleju z pestek czarnej porzeczki. Prowadzone analizy przyczyniają się do potwierdzenia autentyczności analizowanego oleju.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Uniwersytetu Medycznego w Lublinie w ramach grantu wewnętrznego PB dla młodych badaczy nr 190.

1. Cortez, R.E.; Gonzalez de Mejia, E. Blackcurrants (*Ribes Nigrum*): A Review on Chemistry, Processing, and Health Benefits. *Journal of Food Science* 2019, 84, 2387–2401, doi:10.1111/1750-3841.14781.
2. Kotecka-Majchrzak, K.; Sumara, A.; Fornal, E.; Montowska, M. Identification of Species Specific Peptide Markers in Cold-Pressed Oils. *Scientific Reports* 2020, 10, 1–12, doi:10.1038/s41598-020-76944-z.



Zastosowanie LC-HRMS w badaniach środowiskowych do analizy zawartości pestycydów w wątrobach dzikich zwierząt

Anna Stachniuk^{1*}, Rafał Łopucki², Daniel Klich³, Ignacy Kitowski⁴, Emilia Fornal¹

¹Zakład Bioanalityki, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin

²Katedra Biomedycyny i Badań Środowiskowych, Wydział Medyczny,

Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Konstantynów 1H, 20708 Lublin

³Katedra Genetyki i Ochrony Zwierząt, Instytut Nauk o Zwierzętach, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa Poznań

⁴Państwowa Akademia Nauk Stosowanych w Chełmie, Poczta 54, 22-100 Chełm

e-mail: *anna.stachniuk@umlub.pl

Pestycydy stanowią dużą grupę różnorodnych związków chemicznych przeznaczonych do stosowania w rolnictwie w celu ochrony upraw przed chwastami, chorobami grzybowymi oraz szkodnikami. Powszechność stosowania pestycydów, obok niekwestionowanych korzyści, ma również negatywny wpływ na środowisko naturalne, w tym na zdrowie i życie ludzi oraz zwierząt, głównie ze względu na ich zróżnicowaną trwałość, toksyczność, zdolność do biokumulacji oraz mobilność. Ze względu na wysoką trwałość oraz długofalowe skutki działania w organizmach żywych zalicza się je do jednych z najbardziej toksycznych substancji chemicznych obecnych w środowisku. Związki te mogą być kumulowane przez organizmy żywe w tkance mięśniowej, tłuszczowej, wątrobie lub mózgu [1]. Do przesiewowych analiz próbek środowiskowych na obecność pozostałości pestycydów wskazane jest stosowanie selektywnych i czułych technik analitycznych. Coraz częściej wykorzystuje się do tego celu chromatografię cieczową sprzężoną z wysoko rozdzielczą spektrometrią mas (LC-HRMS) [2-8]. Zapewnia ona niezbędną selektywność i czułość oznaczenia.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości wykorzystania chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (LC-HRMS) do analizy przesiewowej próbek środowiskowych pod kątem obecności pozostałości pestycydów. Analizie poddano wątroby myszołowa zwyczajnego (*Buteo buteo*), orła bielika (*Haliaeetus albicilla*) oraz żubra europejskiego (*Bison bonasus*). Spośród 36 przepadanych próbek wątroby żubra europejskiego obecność pozostałości pestycydów potwierdzono w 12 przypadkach. Wykryto pozostałości tetrakonazolu, fluopyramu oraz diazynonu. Pozostałości karbofuranu wykryto w 18 z 33 analizowanych próbek wątroby myszołowa oraz w 5 z 15 analizowanych próbek wątroby orła bielika.

Podziękowanie: Badania LC-HRMS zostały sfinansowane ze środków DS420/2020

1. K. Hamamoto, K. Iwatsuki, R. Akama, R. Koike, Food Additives and Contaminants: Part A, 34(2017)1162.
2. J. B. Arsand, R. B. Hoff, L. Jank, A. Dallegrove, C. Galeazzi, F. Barreto, T. M. Pizzolato, Water Air Soil Pollut. 229(2018)399.
3. J. W. Wong, J. Wang, W. Chow, R. Carlson, Z. Jia, K. Zhang, D. G. Hayward, J. S. Chang, J. Agric. Food Chem. 66(2018)9573.
4. G. F. Pang, C.L. Fan, Q. Y. Chang, J. X. Li, J. Kang, Journal of AOAC International 101(2018)1156.
5. J. Regueiro, N. Negreira, R. Hannisdal, M.H.G. Berntssen, Food Control 78 (2017) 116.
6. S. Saito-Shida, T. Sakai, S. Nemoto, H. Akiyama, Food Additives and Contaminants: Part A, 34(2017)1153.
7. D. Klich, R. Łopucki, A. Stachniuk, M. Sporek, E. Fornal, M. Wojciechowska, W. Olech, PLOS ONE 2020, 15(1), 1-13.
8. I. Kitowski, R. Łopucki, A. Stachniuk, E. Fornal, Environmental Conversation 2020, 47(4), 310-314.



Wpływ digitalizacji pomiaru na estymatory jego wyniku

Andrzej Olech

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
email: andrzej.olech@uj.edu.pl

Wykonując jakikolwiek bezpośredni, prosty pomiar staramy się zazwyczaj powtórzyć go kilka razy. Elementarne opracowanie tak otrzymanej serii wyników obejmuje zwykle policzenie wartości średniej i jakiejś miary rozproszenia wyników. Są to najczęściej średnia arytmetyczna i jej odchylenie standardowe. To ostatnie jest miarą niepewności przypadkowej pomiaru.

Każdy odczyt z przyrządu pomiarowego wiąże się jednakże z dokonaniem zaokrąglenia, w związku z najmniejszą działką odczytową, czy to przez samego eksperymentatora, czy przez układy elektroniczne przyrządu wyświetlającego wynik w postaci cyfrowej (digitalizacja pomiaru). Możemy w związku z tym określić tzw. 'kwant pomiaru'. To z tak zaokrąglonych wyników liczymy *de facto* zawsze wszelkie wielkości zwane estymatorami zmiennych losowych (jak chociażby wymienione wyżej: średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe).

Pojawia się w związku z tym pytanie, jak procedura 'kwantyzacji' każdego pomiaru może wpływać na wartość jego estymatorów. W skrajnym przypadku, gdy kwant pomiaru (odczytu) jest dużo mniejszy od rozproszenia wyników, ten wpływ, zarówno na wartość średnią jak i na odchylenie standardowe, jest do zaniedbania. W drugim skrajnym przypadku, gdy kwant odczytu jest dużo większy od miary rozrzutu wyników, dostajemy serię identycznych odczytów. Wartość każdego z nich może być przy tym oddalona od wartości rzeczywistej o maksymalnie pół kwantu pomiaru, czyli standardowo o około 2/3 tej wartości, co w tym przypadku jest konwencjonalnie przyjmowaną miarą niepewności standardowej dla otrzymanych wartości pomiarów. Ciekawe jest natomiast ustalenie omawianego wpływu digitalizacji (kwantowania) wyników pomiarów na średnią i jej odchylenie w sytuacjach pośrednich, gdy rozproszenie wyników jest tego samego rzędu, co wielkość kwantu odczytu.

W komunikacie zaprezentuję ogólne rozwiązanie tego powszechnie występującego także w doświadczalnictwie chemicznym problemu. Przedstawię również wynikające stąd wnioski dla prowadzenia pełnego rachunku niepewności w przykładach dla chemików.



Zastosowanie LC-TQ w weryfikacji składu tkankowego produktów wysoko przetworzonych z zawartością królika

Alicja Trzpil, Anna Stachniuk, Agata Sumara, Anna Kozub-Pędrak, Emilia Fornal

*Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Zakład Bioanalityki,
ul. Jaczewskiego 8b, 20-090, Lublin
e-mail: alicjatrzpil@umlub.pl*

Białe mięso, ale również podroby, są powszechnie spożywane na całym świecie. Podroby definiuje się jako jadalne narządy wewnętrzne zwierząt takie jak na przykład wątroba, nerki, żołądek, płuca, serce. Podroby uważane są za mniej wartościowe oraz mające niższą wartość rynkową w porównaniu do mięsa [1].

Mięso królicze jest piątym najczęściej konsumowanym mięsem na świecie po kurczaku, wieprzowinie, wołowinie i indyku. Jego niska alergenicność i bogate właściwości odżywcze, przy jednoczesnej niskiej zawartości tłuszczu i cholesterolu czynią go jednym z najzdrowszych spożywanych mięs [2]. Istnieje więc wysokie ryzyko motywowane chęcią zwiększenia zysków ekonomicznych fałszowania produktów mięsnych zawierających w składzie mięso królika podrobami. Dlatego ogromne znaczenie dla ochrony praw konsumentów ma ciągły rozwój wiarygodnych, czułych i selektywnych metod analitycznych umożliwiających potwierdzenie autentyczności produktów spożywczych [3]. Ma to szczególne znaczenie w przypadku mielonych i wysoko przetworzonych produktów spożywczych, w których poszczególne składniki produktu są trudne do zidentyfikowania. Co więcej wszelkie procesy technologiczne takie jak pieczenie, wędzenie, sterylizacja, pasteryzacja wykorzystywane przy produkcji przetworów mięsnych utrudniają identyfikację składu gatunkowego [4].

W pracy przedstawiono zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z spektrometrem mas typu potrójny kwadrupol (LC-TQ) pracującym w trybie monitorowania wybranych reakcji fragmentacji (MRM) do identyfikacji stabilnych termicznie markerów peptydowych specyficznych dla mięsa królika oraz wątroby królika w wysoko przetworzonych produktach spożywczych. Przeprowadzono weryfikację składu tkankowego 18 losowo wybranych produktów typu pasztet zawierających zadeklarowaną na etykiecie zawartość królika.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, grant TANGO-IV-C/0003/2019-00

1. C. Black, O.P. Chevallier, K. M. Cooper, S. A. Haughey, J. Balog, Z. Takats, C. T. Elliott, C. Cavin, *Sci. Rep.* 2019, 9(1), 6295
2. A. Stachniuk, A. Trzpil, M. Montowska, E. Fornal, *Food Chemistry*, 2023, 424, 136432
3. M. Valletta, S. Ragucci, N. Landi, A. Di. Mario, P. V. Pedone, R. Russo, A. Chambery, *Food Chemistry*, 2021, 365, 130456
4. M. Montowska, E. Fornal, *Food Chemistry*, 2019, 274, 857-864



Zastosowanie niekonwencjonalnych drożdży do usuwania barwników

Aneta Sokół

*Uniwersytet w Białymstoku.
e-mail: a.sokol@uwb.edu.pl.*

Głównym celem pracy było sprawdzenie efektywności usuwania wybranych barwników przez drożdże *Yarrowia lipolytica* ze ścieków przemysłowych. Próbkę ścieków pobrano z przykładowej mechanicznej oczyszczalni ścieków producenta tkanin. Do badań wybrano barwniki dyspersyjne (Disperse Yellow SE-FL, azowowe: Disperse Yellow S4G, Disperse Blue 148 CA, Disperse Orange 30 S2RFL, Disperse Red 167 S2GFL, Disperse Blue ANT XF2 i antrachinonowe: Disperse Blue 60 SGF) stosowane do barwienia syntetycznych tkanin np. octanu celulozy, poliestru, nylonu, akrylu. Najliczniejszą grupę wśród barwników dyspersyjnych dostępnych na rynku stanowią barwniki zawierające połączenia azowe, około 60% i antrachinonowe około 25%. Barwniki z połączeniami azowymi mają charakter mutageny i kancerogeny. W procesie barwienia duże ilości barwników dyspersyjnych pozostają w kąpeli wodnej, trafiają do wód poprodukcyjnych, a następnie do ścieków. Barwione ścieki z przemysłu tekstylnego są toksyczne i trudne do oczyszczenia konwencjonalnymi metodami. Ponadto metody te są energochłonne i prowadzą do powstania dużych ilości zanieczyszczeń wtórnych. Alternatywę stanowią materiały pochodzenia biologicznego charakteryzujące się stosunkowo dużymi zdolnościami sorpcyjnymi, a przede wszystkim niską ceną. W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszy się *Y. lipolytica* najczęściej badany, niekonwencjonalny gatunek drożdży posiadających zdolność do hydrolizy lipidów. Drożdże *Y. lipolytica* dobrze radzą sobie w szerokim zakresie pH od 2,5 do 11,5 i charakteryzują się szybkim wzrostem. Wyizolowane z pożywki drożdże hodowano we wzbogaconych w barwniki roztworach modelowych i ścieków przemysłowych. Zbadano wydajność biosorpcji barwników przez drożdże *Y. lipolytica* w zależności od masy drożdży, pH, czasu kontaktu i temperatury. Określono kinetykę procesu biosorpcji. W optymalnych warunkach (masa drożdży: 0,5 g/L, temperatura: 30°C) zbadano kinetykę reakcji usuwania barwników przez drożdże *Y. lipolytica* ze ścieków przemysłowych. Eksperyment prowadzono bez dostępu światła. Wszystkie badania wykonano w trzech powtórzeniach. Odbarwienie roztworów oceniano spektrofotometrycznie mierząc absorbancję przy długości fali 450 nm (Spektrofotometr UV-VIS Hitachi; U- 2800 A). Stopień dekoloryzacji roztworu obliczano jako procentowy spadek absorpcji względem czystego roztworu barwników ze wzoru: $D = [(A_0 - A_t) / A_0] \cdot 100\%$, gdzie: A_0 i A_t wartości absorpcji roztworu barwników przed i po kontakcie z drożdżami *Y. lipolytica*.

Stwierdzono, że głównym procesem zachodzącym podczas usuwania barwników przez drożdże *Y. lipolytica* jest sorpcja. Wszystkie reakcje sorpcji na grzybach przebiegały zgodnie z kinetyką reakcji pseudo II rzędu typu pierwszego. Dla analizowanych barwników w roztworach ścieków farbiarskich uzyskano bliskie jedności wartości współczynnika determinacji ($R^2 = 0,999$) i niskie wartości parametru nieliniowego (chi-kwadrat, χ^2). Szybciej zachodzą reakcje sorpcji barwników w ściekach farbiarskich ($k_2 = 0,051$ [g/mg·h]; $h = 185,2$ [mg/g·h]) niż w wodnych roztworach modelowych ($k_2 = 0,004$ [g/mg·h]; $h = 12,9$ [mg/g·h]).

Środowisko ulega coraz większemu zanieczyszczeniu przez barwniki. Poszukuje się metod pozwalających na usunięcie tych zanieczyszczeń z wód i ścieków. Wysoki stopień odbarwienia ścieków, aż do 81% wskazuje, że *Yarrowia Lipolytica* mogą być używane w technologiach oczyszczania ścieków. Metoda ta zasługuje na szczególną uwagę i dalszy rozwój w kontekście zrównoważonego zarządzania odpadami przemysłowymi.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach projektu Ministerstwa Edukacji i Nauki „Nauka dla Społeczeństwa” nr NdS/548575/2022/2022 zadanie nr 3 „Nauka w młodych rękach dla otoczenia społeczno-gospodarczego”; 2022 – 2023



Losy środków bakteriobójczych w ekosystemach rolniczych

Sylwia Bajkacz¹, Klaudia Stando¹, Ewa Felis², Monika Harnisz³, Ewa Korzeniewska³

¹*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice*

²*Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,
Politechnika Śląska, Gliwice*

³*Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, Wydział Nauk o Środowisku,
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn
e-mail: sylwia.bajkacz@polsl.pl*

Rozwój przemysłu farmaceutycznego na przestrzeni ostatnich 80 lat spowodował, że środki bakteriobójcze (AMs; *ang. antimicrobial agents*) stały się powszechnymi zanieczyszczeniami środowiska naturalnego. AMs są tam wprowadzane na skutek działalności ludzkiej wraz ze ściekami z oczyszczalni oraz spływami z pól rolnych nawożonych obornikiem zwierzęcym. W środowisku ulegają akumulacji, wywierając toksyczny wpływ na florę i faunę oraz przyczyniając się do rozwoju szczepów bakterii lekoopornych i transferu genów lekooporności [1,2]. Z tego powodu coraz większą uwagę przywiązuje się do monitorowania zawartości AMs w środowisku oraz opracowywania strategii mających na celu ograniczenie ich wprowadzania.

Celem prowadzonych badań była ocena mobilności, stabilności oraz biodostępności wybranych AMs weterynaryjnych po wprowadzeniu ich do rolniczego ekosystemu hydrogeologicznego, w którego skład wchodziły wody gruntowe, gleby oraz rośliny uprawne. Doświadczenie przeprowadzono w warunkach środowiskowych, na polach rolniczych, które nawożono jednym z dwóch rodzajów obornika zwierzęcego (drobiowy lub bydłowy), a następnie wysiano nasiona pietruszki zwyczajnej. Badania terenowe prowadzono od maja do września, czyli w okresie aktywnej vegetacji roślin w Polsce. Do oznaczenia AMs w próbkach wód, gleb oraz tkanek roślinnych zastosowano technikę LC-MS/MS oraz opracowane wcześniej procedury wydzielenia antybiotyków z wymienionych matryc środowiskowych (SPE oraz SLE-SPE). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że największą tendencją do akumulacji w glebie ma doksycyklina (109,1 ng/g), natomiast najlepiej pochłaniana przez rośliny jest enrofloksacyna (29,3 ng/g). W wodzie gruntowej oznaczono najwięcej sulfametaksazolu (90,8 ng/l). Na podstawie przeprowadzonej analizy niecelowanej zidentyfikowano również produkty transformacji AMs w próbkach środowiskowych.

Podziękowanie: Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego nr 2017/27/B/NZ9/00267 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz badań statutowych nr 04/010/BK_24/1080.

1. E. Felis, J. Kalka, A. Sochacki, K. Kowalska, S. Bajkacz, M. Harnisz, E. Korzeniewska, EJP 2020, 866, 172813
2. M. Buta, E. Korzeniewska, M. Harnisz, J. Hubeny, W. Zieliński, D. Rolbiecki, S. Bajkacz, E. Felis, K. Kokoszka, Sci. Total Environ. 2021, 785, 147411.



Ozonowanie i ozonowanie katalityczne – potencjalne źródła błędów w interpretacji wyników eksperymentalnych

Lilla Fijołek, Joanna Świetlik, Marcin Frankowski

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej,
e-mail: lilla@amu.edu.pl*

Ze względu na rosnącą degradację środowiska wodnego zanieczyszczeniami antropogennymi, rośnie zainteresowanie zaawansowanymi procesami oczyszczania / uzdatniania wody (ZPU). Są to techniki ukierunkowane na generowanie reaktywnych form tlenu, szczególnie rodników hydroksylowych, które ze względu na wysoki potencjał utleniający są zdolne do mineralizacji zanieczyszczeń wód. Technika ZPU, ciesząc się szczególnym i rosnącym od lat zainteresowaniem jest szeroko rozumiane ozonowanie. W procesie tym ozon wprowadzony do wody może reagować z zanieczyszczeniami w niej zawartymi na dwa sposoby: 1) jako cząsteczka oraz 2) jako produkty rozpadu ozonu - w tym rodniki hydroksylowe. Ścieżka utleniania rodnikowego jest szczególnie pożądana, pod kątem efektywności procesu. Wydajność utleniania może być dodatkowo podniesiona przez zastosowanie katalizatora.

Związki zawarte w wodzie mogą działać jako inicjatory, promotory albo inhibitory procesu rozpadu ozonu. Wszystkie czynniki prowadzące do dekompozycji cząsteczki ozonu będą także wpływać na efektywność procesu utleniania. Dla przykładu związki organiczne zawarte w ozonowanej wodzie mogą działać jako inicjatory rozkładu ozonu, z kolei naturalne domieszki wód jako inhibitory. Podobnie niewłaściwe przygotowanie katalizatora przed procesem może być źródłem dodatkowego „efektu katalitycznego”. Z tego względu prowadząc procesy ozonowania zarówno z, jak i bez udziału katalizatora trzeba mieć na uwadze szereg czynników które mogą wpływać na jego efektywność i prawidłową interpretację uzyskanych wyników. W wystąpieniu omówione zostanie znaczenie najważniejszych z nich: inicjacja i rozkład ozonu, wpływ powszechnie stosowanych buforów i naturalnych domieszek wody, a także potencjalnych źródeł wzmacniających proces ozonowania (H_2O_2 i IO_2). Wyjaśnione również zostanie jak struktura ozonowanego związku może wpływać na efektywność procesu jego utleniania. Powiązany zostanie wpływ każdego z tych czynników z efektywnością procesu ozonowania. Dzięki temu zostaną wskazane najczęstsze źródła błędów wpływających na interpretację danych eksperymentalnych.



Wpływ równowagi kwasowo-zasadowej na elektrochemiczny proces utleniania triklosanu

Angelika Łeppek^{1,2}, Grzegorz Skowierzak³, Monika Paszkiewicz³, Mattia Pierpaoli⁴,
Tadeusz Ossowski³

¹Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska;

²Koło Naukowe RedOx, Politechnika Gdańska;

³Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;

⁴Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska;

e-mail: angelika.lepek@pg.edu.pl

Triklosan to związek organiczny stosowany między innymi w środkach ochrony osobistej, który zaliczany jest do nowopowstających zanieczyszczeń. Oznacza to, że jest uznawany za szkodliwy, jednak nie istnieją żadne normy ograniczające jego ilość w próbkach środowiskowych. Triklosan jest szczególnie niebezpieczny ze względu na powstające w wyniku jego rozpadu toksyczne dioksyny.[1,2]

Celem naszej pracy było zrozumienie, jakie czynniki powodują, że triklosan ze środków ochrony osobistej przekształca się w związki niebezpieczne dla człowieka i środowiska, takie jak dioksyny, oraz próba ustalenia dróg jego rozpadu. Z naszych badań elektrochemicznych wynika, że kluczowym aspektem rozpadu triklosanu jest wartość pH oraz obecność tlenu w rozpuszczalniku. W zależności od pH środowiska, triklosan może rozpadać się w wyniku elektrolizy do wspomnianych dioksyn lub związków o niskiej masie cząsteczkowej. Dzięki analizie LC-MS, przeprowadzonej na próbkach pobieranych w trakcie elektrolizy, udało nam się zaproponować mechanizm rozkładu triklosanu w zależności od pH środowiska. Wyniki naszych badań mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów degradacji triklosanu oraz pomóc w opracowaniu strategii minimalizowania jego szkodliwego wpływu na środowisko.

Podziękowanie: Serdecznie dziękuję Kołu Naukowemu RedOx, które umożliwiło mi udział w 66. Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

1. Jyoti, D., & Sinha, R. (2023). Physiological impact of personal care product constituents on non-target aquatic organisms. *Science of The Total Environment*, 167229.
2. Schröder, S., San-Román, M. F., & Ortiz, I. (2021). Dioxins and furans toxicity during the photocatalytic remediation of emerging pollutants. Triclosan as case study. *Science of The Total Environment*, 770, 144853.



Zastosowanie tlenków metali jako warstw stałego kontaktu w czujnikach potencjometrycznych

Nikoła Lenar, Robert Piech, Beata Paczosa-Bator

Wydział Inżynierii Materiałowej I Ceramiki, AGH

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie nowych czujników potencjometrycznych o polepszonych parametrach analitycznych oraz użytkowych poprzez wykorzystanie materiałów na bazie tlenków metali i opracowanie uniwersalnej procedury, która może zostać zastosowana do projektowania czujników selektywnych na różne jony. W prezentacji przedstawione zostanie zastosowanie materiałów na bazie uwodnionych tlenków rutenu(IV), irydu(IV) i ceru(IV) jako warstwy stałego kontaktu w czujnikach potencjometrycznych.

Zaprojektowane elektrody charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami elektrycznymi i analitycznymi, które zostały wyznaczone przy użyciu takich metod jak chronopotencjometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, woltamperometria cykliczna i potencjometria. Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie uniwersalnej procedury otrzymywania elektrod jonoselektywnych z warstwami stałego kontaktu. Na przykładzie elektrod selektywnych na jony wodorowe i jony potasowe opracowano warstwy na bazie tlenków metali (tlenku rutenu(IV), tlenku irydu(IV) oraz tlenku ceru(IV)), które mogą być stosowane w elektrodach do oznaczania szerokiej gamy jonów. Zmieniając skład membrany jonoselektywnej otrzymać można sensory na bazie tlenków metali do oznaczania wybranego jonu. Przedstawiona procedura przygotowania materiałów tlenkowych i materiałów hybrydowych jest możliwie prosta, tania i nie wymaga zużycia dużej ilości odczynników chemicznych. Przygotowanie elektrod jonoselektywnych na bazie tlenków metali również zostało opracowane tak, aby wiązało się z jak najniższymi kosztami i jak najkrótszym czasem przygotowania pojedynczej elektrody.

Wyniki otrzymane podczas realizacji badań są konkurencyjne na tle innych rozwiązań prezentowanych w literaturze. Wysoka powtarzalność i odtwarzalność potencjału normalnego zaprojektowanych elektrod wskazuje na możliwość ich stosowania bez konieczności wykonywania częstych kalibracji. Opracowane warstwy na bazie tlenków metali spełniają wszystkie wymagania stawiane materiałom na warstwy stałego kontaktu, a także wpływają korzystnie na parametry elektryczne i analityczne elektrod typu *solid-contact*. Obecność warstw na bazie tlenków metali pozwoliła na zwiększenie pojemności i obniżenie oporności elektrycznej, zwiększenie stabilności odpowiedzi potencjometrycznej, skrócenie czasu odpowiedzi i rozszerzenie zakresu pomiarowego elektrod jonoselektywnych w stosunku do elektrod typu *coated-disc*. W przypadku zaprojektowanych czujników nie zaobserwowano obecności warstwy wodnej pod powierzchnią membrany, czułości redoks ani wrażliwości na światło czy interferencje ze strony tlenu i dwutlenku węgla.

Finansowanie: Ten projekt badawczy był wspierany w ramach programu „Inicjatywa doskonałości – uczelnia badawcza” na AGH.



Molecularly imprinted polymers designed for rapid quantification of herbicides via ambient mass spectroscopy.

Tomasz Nazim and Michał Cegłowski

*Adam Mickiewicz University in Poznan, Faculty of Chemistry,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: tomnaz@amu.edu.pl.*

The technique of molecular imprinting has many advantages for adsorption purposes. Molecularly imprinted polymers (MIPs) are promising materials for applications, that rely on adsorption mechanism. The key advantage of MIPs lies in their selectivity, as they can be tailored to adsorb specific target molecules or groups of molecules. This selectivity is achieved through the imprinting process, which creates binding sites in the polymer that are compatible with the target molecule. Additionally, MIPs exhibit remarkable stability, enabling them to withstand harsh chemical and physical conditions, thus expanding their applicability across various domains. Moreover, MIPs are highly reusable, as they can be regenerated and reused multiple times without a significant decline in performance [1-3].

This presentation discusses research on MIPs synthesized from linear polyethyleneimine (PEI) and their application in selective adsorption and quantification of target molecules using functionalized ambient plasma mass spectrometry (FAPA-MS). The studies [4] involved functionalizing PEI with various groups, including glycidol, furfuryl glycidyl ether (FGE), butyl glycidyl ether (BGE), and glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC) to enhance the polymer's binding properties. The primary templates used for imprinting were 2,4-D and 2,4,5-T herbicides. The functionalization of PEI with these agents introduced diverse functional groups, optimizing the polymer's adsorption characteristics. Cross-linking was performed using 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDE) and neopentyl glycol diglycidyl ether (NGDE) in the presence of template molecules. The synthesized MIPs were subjected to various analyses, including adsorption isotherms, adsorption kinetics, thermodynamic studies, and pH influence on adsorption, with a significant focus on the FAPA-MS method.

Analyses revealed that the functionalized MIPs exhibited superior selectivity and adsorption capacity compared to non-functionalized polymers. For instance, BGE-functionalized MIPs showed the highest adsorption capacity for 2,4,5-T, with a maximum adsorption capacity (q_m) of 685 mg/g. Similarly, MIPs functionalized with glycidol displayed enhanced selectivity for 2,4-D, achieving a 200-fold improvement in the LOD compared to pure solution analysis, and a 20-fold improvement over non-imprinted polymers (NIPs).

The research was funded by the National Science Centre, Poland, under the OPUS 2020/37/B/ST5/01938 project.

1. Chen, L., S. Xu, and J. Li, Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews*, 2011. 40(5): p. 2922-2942
2. Chen, L., et al., Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chemical Society Reviews*, 2016. 45(8): p. 2137-2211
3. Arabi, M., et al., Molecular Imprinting: Green Perspectives and Strategies. *Advanced Materials*, 2021. 33(30): p. 2100543
4. Nazim, T.; Kubiak, A.; Cegłowski, M. Quantification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental samples using imprinted polyethyleneimine with enhanced selectivity as a selective adsorbent in ambient plasma mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* 2024, 467, 133661



Rozwój metod analizy specjacyjnej w analityce żywności

Dorot Jakkielska, Anetta Zioła-Frankowska, Marcin Frankowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: marcin.frankowski@amu.edu.pl*

Badania przedstawiają przegląd nowo opracowanych metod analizy specjacyjnej glinu, chromu, selenu i arsenu przy wykorzystaniu HPLC z różnymi typami detekcji (AAS, UV-Vis, DAD, FLD i ICP-MS). Do rozdzielania poszczególnych form pierwiastków wykorzystano zarówno metody w oparciu o elucję izokratyczną jak i gradientową z wykorzystaniem kolumn analitycznych aniono i kationo-wymiennych.

Opracowane metody analizy specjacyjnej pozwoliły na określenie kompleksów glinu na różnym stopniu utleniania (+1, 0, -1, +2 i +3) podczas jednej analizy, dla chromu (CrIII i CrVI), dla selenu (SeIV, SeVI, Se-Met, Se-Cys) oraz dla arsenu (AsB, AsIII, AsV, MMA, DMA). Nowo opracowane metody zostały z powodzeniem zastosowane w analizie specjacyjnej w próbkach o zróżnicowanej matrycy w tym dla próbek wina, owoców morza czy miodu.



Badanie fitotoksyczności cieczy jonowych z komponentem naturalnym

Barbara Pawłowska¹, Joanna Feder-Kubis², Robert Biczak¹

¹Wydział Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa;
e-mail: b.pawlowska@ujd.edu.pl

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Od ponad dwóch dekad naukowcy na całym świecie zajmują się grupą związków o unikalnych właściwościach, które poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu można modyfikować w taki sposób, aby uzyskać związki o pożądanym właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych. Związki te zostały nazwane cieczami jonowymi (ILs). ILs są to związki o budowie jonowej i temperaturze topnienia nie przekraczającej temperatury wrzenia wody. Związki należące do ILs znalazły liczne zastosowania w różnych gałęziach przemysłu tj. przetwórstwo materiałów, różnego typu procesach chemicznych, elektrochemii, ale również w rolnictwie czy farmacji [1-2].

Ze względu na szerokie możliwości wykorzystania cieczy jonowych niezwykle istotnym jest, aby związki te były dokładnie przebadane pod kątem ich oddziaływania na różne elementy środowiska naturalnego. Z dostępnych danych literaturowych wynika, że przynajmniej część przebadanych cieczy jonowych wykazuje toksyczne oddziaływanie dla bakterii, grzybów, glonów, ryb, skorupiaków czy roślin [3-4].

W prezentowanych badaniach oceniono wpływ salicylanów z kationem amoniowym zawierających komponent naturalny – (1R,2S,5R)-(-)-mentol oraz podstawnik z różną długością łańcucha alkilowego ($-C_4H_9$, $-C_{10}H_{21}$ i $-C_{14}H_{29}$) na wzrost i rozwój wybranych gatunków zbóż C3 i C4 (pszenicę (*Hordeum vulgare* L.) i kukurydzę (*Zea mays* L.)). W toku prowadzonych badań oceniono potencjał kiełkowania i zdolność kiełkowania nasion, inhibicję długości roślin i ich korzeni, plon świeżej masy roślin oraz zawartość suchej masy.

Uzyskane wyniki wskazują, że salicylanowe cieczy jonowe mogą wykazywać niekorzystny wpływ na rośliny wyższe po zastosowaniu związków z krótszymi podstawnikami. Wpływ badanych ILs był silnie uzależniony również od zastosowanego stężenia związku.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – OPUS 19 2020/37/B/NZ9/04201.

1. A. Parus, O. Zdebelak, i wsp. J. Mol. Liq. 2023, 370, 120981.
2. M. Jin, H. Wang, H. Liu, Y. Xia, S. Ruan, Y. Huang, J. Qiu, S. Du, L. Xu. Environ. Pollut. 2020, 260, 114013.
3. C.-W. Cho, T.P.T. Pham, Y. Zhao, S. Stolte, Y.-S. Yun. Sci. Total Environ. 2021, 786, 147309.
4. M. Cvjetko Bubalo, K. Hanousek, K. Radošević, V.G. Srček, T. Jakovljević, I. Radojčić Redovniković, Ecotox. Environ. Saf. 2014, 101, 116-123.



Wpływ cieczy jonowych – salicylanów z komponentem naturalnym na *H. incongruens*

Barbara Pawłowska¹, Joanna Feder-Kubis², Robert Biczak¹

¹Wydział Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa; e-mail: b.pawłowska@ujd.edu.pl

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Wpływ związków chemicznych, w tym również tych nowo zaprojektowanych cieczy jonowych, które mogą zostać wykorzystane komercyjnie, na zdrowie człowieka i środowisko naturalne jest jednym z najważniejszych badań prowadzonych przez naukowców na całym świecie.

Ciecze jonowe (ILs) to olbrzymia grupa związków chemicznych, które zbudowane są z organicznego kationu oraz organicznego lub nieorganicznego anionu. Temperatura topnienia ILs nie przekracza 100 °C. Dzięki swym doskonałym i pożądanym właściwościom tj. niska prężność par, nielotność, niepalność, stabilność termiczna i elektrochemiczna, dobre właściwości katalityczne, znalazły one szereg zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. Istotnym jest również fakt, iż ciecze jonowe można projektować tak, aby uzyskać związki o pożądanym właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych. Licznie prowadzone badania wskazują jednak, że ciecze jonowe mogą wykazywać niekorzystne oddziaływanie zarówno na środowisko wodne, jak i glebowe [1-4].

W prezentowanych badaniach oceniono wpływ salicylanów z komponentem naturalnym i z różną długością łańcucha alkilowego w podstawniku na małżoraczki *Heterocypris incongruens*, które są organizmami bentosowymi mającymi stały kontakt z wszelkimi zanieczyszczeniami zawartym zarówno w osadach dennych, jak i w wodach. Organizmy te są bardzo wrażliwe na wszelkie zanieczyszczenia.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem 6-dniowego testu toksyczności chronicznej Ostracodtoxkit F. W ramach testu określono śmiertelność i hamowanie wzrostu skorupiaków *Heterocypris incongruens*. Test ten jest zgodny z normą ISO 14371:2012. Badane ciecze jonowe zastosowano w stężeniach 1, 100 i 1000 mg/kg s.m. gleby.

Uzyskane wyniki wskazują, że salicylany zastosowane w wysokich stężeniach mogą wykazywać niekorzystny wpływ na *Heterocypris incongruens* powodując inhibicję wzrostu oraz śmiertelność tych skorupiaków. Wpływ badanych ILs był ponadto silnie uzależniony od długości łańcucha alkilowego w salicylanie.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – OPUS 19 2020/37/B/NZ9/04201.

1. A. Parus, O. Zdebelak, i wsp. J. Mol. Liq. 2023, 370, 120981.
2. B. Pawłowska, J. Feder-Kubis, A. Telesiński, R. Biczak, J. Agric. Food Chem. 2019, 67, 3086-3095.
3. T. Liu, L. Zhu, H. Xie, J. Wang, J. Wang, F. Sun, F. Wang, Environ. Sci. Pollut. Res. 2014, 21, 3936-3945.
4. M. Cvjetko Bubalo, K. Hanousek, K. Radošević, V.G. Srček, T. Jakovljević, I. Radojčić Redovniković, Ecotox. Environ. Saf. 2014, 101, 116-123.



Oddziaływanie cieczy jonowych z komponentem naturalnym na wzrost i rozwój pszenicy i kukurydzy

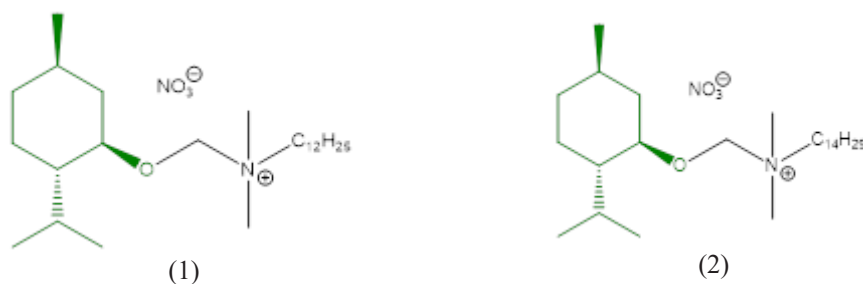
Robert Biczak¹, Joanna Feder-Kubis², Barbara Pawłowska¹

¹Wydział Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa; e-mail: r.biczak@ujd.edu.pl

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Ciecze jonowe (ILs) to związki chemiczne, które dzięki możliwościom ich różnorodnego projektowania, od wielu lat są rozpatrywane jako grupa substancji, z której można wyłonić te, które będą wykazywać pozytywne oddziaływanie na środowisko i będą mogły być wykorzystywane w zastępstwie tradycyjnie stosowanych rozpuszczalników organicznych. Możliwość różnych połączeń kation-anion szacuje się na 10^{18} . Pomimo starań, część z uzyskanych związków wykazuje toksyczne oddziaływanie na różne elementy środowiska naturalnego tj. bakterie, grzyby, ryby, skorupiaki czy rośliny [1-4].

W prezentowanych badaniach określono wpływ dwóch azotanów: [(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]dimetylododecyloamoniowego (1) oraz [(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]dimetylotetradecyloamoniowego (2): na wzrost i rozwój pszenicy (*Hordeum vulgare* L.) i kukurydzy (*Zea mays* L.). Badania fitotoksyczności przeprowadzono w oparciu o przewodnik OECD/OCDE 208/2006 Guide. W tym celu badane ILs wprowadzono do gleby w stężeniach 0, 1, 10, 100, 500 i 1000 mg/kg s.m. gleby. W trakcie prowadzenia badań dokonano pomiaru fluorescencji chlorofilu badanych roślin. Określono również inhibicję plonu świeżej masy roślin, zahamowanie wzrostu pędów i korzeni oraz zmiany zawartości suchej masy obu roślin doświadczalnych.



Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że oba azotany wykazują negatywny wpływ na wzrost i rozwój roślin jedynie po ich zastosowaniu w najwyższych stężeniach. Azotan [(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]dimetylotetradecyloamoniowy nie wykazał natomiast żadnego niekorzystnego oddziaływania na siewki kukurydzy.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – OPUS 19 2020/37/B/NZ9/04201.

1. S. Magina, A. Barros-Timmons, S. P.M. Ventura, D. V. Evtuguin. J. Hazard. Mater. 2021, 412, 125215.
2. I.V. Kapitanov, G. Raba, M. Špulák, R. Vilu, Y. Karpichev, N. Gathergood. J. Mol. Liq. 2023, 374, 121285.
3. L. Chu, X. Hou, X. Song, X. Zhao. Chemosphere 2022, 298, 134273.
4. C.-W. Cho, T.P.T. Pham, Y. Zhao, S. Stolte, Y.-S. Yun. Sci. Total Environ. 2021, 786, 147309.



Wpływ imidazoliowych cieczy jonowych z anionem azotanowym na rośliny

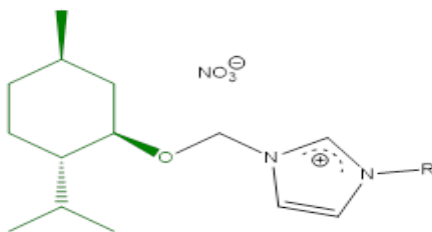
Robert Biczak¹, Joanna Feder-Kubis², Barbara Pawłowska¹

¹Wydział Nauk Ścisłych Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa; e-mail: r.biczak@ujd.edu.pl

²Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Ciecze jonowe (ILs) to bardzo duża grupa związków chemicznych budzących olbrzymie zainteresowanie wśród naukowców od ponad dwóch dekad. Dzięki olbrzymiej możliwości połączeń kation-anion możliwe jest zaprojektowanie związków o pożądanych właściwościach fizycznych, biologicznych i chemicznych. Część uzyskanych ILs wykazuje niestety niekorzystne oddziaływanie na środowisko. Celem wielu prowadzonych na chwilę obecną badań jest zsyntezowanie związków o korzystnym oddziaływaniu na środowisko naturalne, które mogłyby znaleźć szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu oraz w rolnictwie, medycynie, farmacji czy technologii żywności [1-3].

W prezentowanych badaniach podjęto próbę oceny wpływu dwóch azotanów (V) 3-alkilo-1-[(1R,2S,5R)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowych o wzorze: na wzrost i rozwój roślin wyższych: pszenica (*Hordeum vulgare* L.) i kukurydza (*Zea mays* L.). Badania przeprowadzono w oparciu



3-alkyl-1-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxymethyl]imidazolium nitrates



o przewodnik OECD/OCDE 208/2006 Guide. Badane związki wprowadzono do gleby w różnych stężeniach (0-1000 mg/kg s.m. gleby). Jako wskaźnik toksyczności badanych ILs posłużyło określenie inhibicji plonu świeżej masy roślin, zahamowania wzrostu ich korzeni i pędów oraz zmiany zawartości suchej masy obu roślin doświadczalnych. Zbadano również fluorescencję chlorofilu.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że oba azotany wykazują negatywny wpływ na wzrost i rozwój roślin jedynie po wprowadzeniu tych związków do gleby w najwyższych stężeniach.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – OPUS 19 2020/37/B/NZ9/04201.

1. A. Parus, O. Zdebelak, i wsp. J. Mol. Liq. 2023, 370, 120981.
2. I.V. Kapitanov, G. Raba, M. Špulák, R. Vilu, Y. Karpichev, N. Gathergood. J. Mol. Liq. 2023, 374, 121285.
3. L. Chu, X. Hou, X. Song, X. Zhao. Chemosphere 2022, 298, 134273.



Monitorowanie zmian w profilu lipidomicznym olei roślinnych pod wpływem procesu oksydacji

Anna Kozub-Pędrak¹, Anna Stachniuk^{1,*}, Hanna Nikolaichuk¹, Jolanta Tomaszewska-Gras²,
Emilia Fornal¹

¹Zakład Bioanalityki, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin

²Katedra Zarządzania Jakością Żywności i Bezpieczeństwem Żywności,
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań
e-mail: *anna.stachniuk@umlub.pl.

Proces utleniania lipidów jest mechanizmem doprowadzającym do degradacji jakości olejów roślinnych, przyczyniającym się do utraty właściwości odżywczych i sensorycznych. Pod wpływem tego procesu rozpadowi ulegają niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe przy jednoczesnym tworzeniu się toksycznych związków i uleptionych polimerów, przez co produkty olejowe stają się niezdadne do spożycia [1]. Olej jadalny może ulec utlenieniu już w trakcie jego produkcji, ale przede wszystkim w czasie magazynowania i przechowywania w warunkach domowych. Do mechanizmów utleniania zalicza się autooksydację, termooksydację oraz fotooksydację [2]. Analiza profili lipidomicznych olejów roślinnych pozwala na jakościową weryfikację produktów dostępnych na rynku pod kątem zmian oksydacyjnych i ich bezpieczeństwa zdrowotnego.

W niniejszej pracy porównano profile lipidomiczne nierafinowanych, tłoczonych na zimno olejów z lnianki siewnej różniących się okresem przechowywania. Analizy przeprowadzono z użyciem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas typu kwadrupol - analizator czasu przelotu (HPLC-QTOF-MS). Wyniki profilowania mas (Mass Profiler Professional, Agilent Technologies) oraz analiz chemometrycznych (SIMCA, Sartorius) wykazały różnice w składzie lipidowym badanych olei.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2018/31/B/NZ9/02762.

1. M. Maszewska, A. Florowska, E. Dłużewska, M. Wroniak, K. Marciniak-Łukasiak, A. Żbikowska. *Molecules*. 2018, 23(7), 1746.
2. E. Choe, D. B. Min. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2006, 5(4), 169-186.



Glicerydowe profile tłoczonych na zimno olei z nasion owoców otrzymane za pomocą LC-QTOF

Hanna Nikolaichuk¹, Anna Kozub-Pędrak¹, Alicja Trzpił¹, Jolanta Tomaszewska-Gras²,
Emilia Fornal^{1,*}

¹Zakład Bioanalityki, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin

²Katedra Zarządzania Jakością Żywności i Bezpieczeństwem Żywności,
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań
e-mail: alicjatrzpił@umlub.pl *emilia.fornal@umlub.pl

Oleje z nasion owoców, takich jak czarna porzeczka (*Ribes nigrum* L.), malina (*Rubus idaeus* L.) oraz truskawka (*Fragaria x ananasa* D.) to stosunkowo nowe produkty na rynku, charakteryzujące się wysoką zawartością różnorodnych składników bioaktywnych, gwarantujących olejom korzystne właściwości odżywcze oraz przyjemny smak i aromat. Są to produkty zdecydowanie droższe niż niektóre popularne oleje roślinne, istnieje więc wysokie ryzyko fałszowania ich innymi tańszymi olejami. Ważnym aspektem jest kontrola ich autentyczności, by potencjalny konsument był przekonany o wysokiej jakości i bezpieczeństwie kupowanych produktów. Niestety, brakuje kompleksowej wiedzy na temat ich składu lipidowego, co utrudnia opracowanie podstawowych wskaźników jakości i autentyczności. Dlatego, koniecznym jest opracowanie selektywnych i czułych metod do uwierzytelniania i różnicowania olejów z nasion owoców jak również do wykrywania ich podróbek i zapobiegania fałszerstwom. [1]

W naszym badaniu zastosowaliśmy wysokoczułą i specyficzną technikę analityczną jaką jest chromatografia cieczowa (LC) w połączeniu ze spektrometrią mas typu kwadrupol-analizator czasu przelotu (QTOF) w celu otrzymania profili lipidomicznych (diacyloglicerydów i triacyloglicerydów) dla tłoczonych na zimno olei z nasion owoców. Otrzymane profile lipidomiczne obejmują 210 glicerydów, wielowymiarowa analiza danych wykazała, że oleje owocowe mogą być łatwo i szybko dyskryminowane na podstawie ich profili glicerydowych. Dodatkowo, zidentyfikowano 17 specyficznych markerów lipidowych, które mogą być wykorzystane do uwierzytelniania wybranych olejów oraz wykrywania ich zafałszowań.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2018/31/B/NZ9/02762.

1. K. Przykaza et al., Newly marketed seed oils. What we can learn from the current status of authentication of edible oils. *Food Control*. 2021, 130, 108349.



Wpływ materiałów pochodzenia roślinnego na jakość i profil sensoryczny żywności

Karolina Brończyk¹, Agata Dąbrowska¹,

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Analizy Śladowej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: karbro3@amu.edu.pl; agatadab@amu.edu.pl

W ostatnich latach pojawił się poważny problem ekologiczny związany z wszechobecnością odpadów z tworzyw sztucznych. Zgodnie z „dyrektywą plastikową” [1], w krajach członkowskich Unii Europejskiej wprowadzono zakaz stosowania materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, które wykonane są z tworzyw niebiodegradowalnych (PET, PE, PP). Dlatego niezwykle istotne stało się upowszechnianie wykorzystania materiałów roślinnych, które wykazują podatność na biodegradację lub recykling. Obecnie takie materiały są powszechnie wykorzystywane do produkcji jednorazowych naczyń do żywności.

Popularyzacja materiałów roślinnych, jako materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, może jednak budzić niepokój. Mogą one stanowić źródło zanieczyszczenia żywności. Niektóre z migrujących zanieczyszczeń mogą pochodzić ze środowiska, ze względu na naturalny proces sorpcji zanieczyszczeń środowiskowych przez rośliny (fitoremediacja). Ponadto ograniczona wytrzymałość mechaniczna materiałów roślinnych stwarza potrzebę stosowania wzmocnień, takich jak włókna syntetyczne, kleje i polimerowe warstwy ochronne w procesie produkcji. Podczas przechowywania lub ogrzewania mogą one ulegać degradacji do związków chemicznych o niskiej masie cząsteczkowej, które łatwo migrują do żywności. Może to często powodować niepożądane zmiany w jakości i właściwościach sensorycznych żywności.

Głównym celem pracy było określenie wpływu materiałów roślinnych, takich jak otręby pszenne, liść palmowy, trzcina cukrowa, drewno, papier na jakość i profil sensoryczny żywności. Przeprowadzono badania migracji różnych zanieczyszczeń, szczególnie niepożądanych w żywności (pestycydy, WWA, związki karbonylowe). Żywność o różnym charakterze (neutralnym, kwaśnym, alkoholowym, tłustym i suchym) została zastąpiona tzw. płynami modelowymi, do których zaliczają się: woda destylowana, 3% kwas octowy, 20% etanol, 50% etanol oraz Tenax. [3]. Migrujące zanieczyszczenia oznaczono za pomocą różnych technik chromatograficznych (GC-ECD, HPLC-DAD, GC-MS). Przeprowadzone badania migracji pozwoliły określić bezpieczeństwo popularnie stosowanych obecnie materiałów roślinnych względem żywności.

1. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE), 2019/904
2. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 71, IARC 1999
3. Rozporządzenie Komisji nr 10/2011. Off. J. Euro Union, 1-89



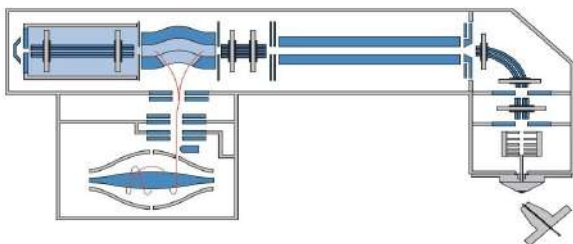
Zastosowanie techniki Dip-it-DART-Orbitrap MS z plazmą azotową do oznaczania prekursorów glikozydowych związków aromatycznych z winogron białych

Mariusz Dziadas*, Henryk Jeleń, Maciej Bromirski, Magda Rowińska-Żyrek

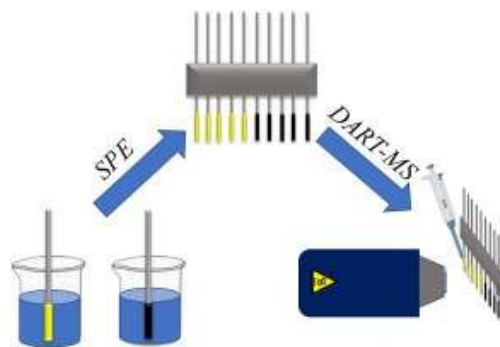
Lotne związki aromatyczne występują w tkankach roślinnych, żywności i napojach jako nielotne prekursory związane glikozydowo. Stanowią ukryty potencjał do wzmocnienia aromatu ale po hydrolizie kwasowej lub enzymatycznej. Analiza ilościowo-jakościowa tej grupy związków jest trudna z powodu braku komercyjnie dostępnych wzorców oraz pracochłonnych technik łączonych.

W pracy zastosowano bezpośrednią infuzję do źródła spektrometru masowego frakcji metanolowej po ekstrakcji do fazy stałej z jonizacją w plazmie azotowej DART (*ang. Direct Analysis in Real Time*). Po optymalizacji parametrów jonizacji technika DART umożliwia szybką analizę ilościowo-jakościową bez potrzeby posiadania wzorców a wszystkie grupy prekursorów zostały zidentyfikowane po wzorach poprzez wysokorozdzielczy spektrometr Orbitrap. Porównawczo wykonano klasyczną analizę chromatograficzną ze spektrometrią mas (HPLC-MS) a uzyskane wyniki obu technik korelowały ze sobą na poziomie $r = 0.92$.

Schematic of the
Thermo Scientific Q Exactive Benchtop LC-MS/MS



1. DART jonizacja



2. Wysokorozdzielcza spektrometria mas Orbitrap



Porównanie metod analitycznych stosowanych do oznaczania małowcząsteczkowych związków fotoluminescencyjnych z kwasu cytrynowego

Filip Koper¹, Alicja Wysocka¹, Łukasz Waluda¹, Wiktor Kasprzyk¹

¹Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: filip.koper@pk.edu.pl

Małowcząsteczkowe związki fotoluminescencyjne z kwasu cytrynowego stanowią szeroką grupę substancji o zróżnicowanym zastosowaniu. Mogą być wykorzystane m. in. jako sondy molekularne, znaczniki fluorescencyjne w medycynie i analityce chemicznej oraz jako modyfikatory nadające właściwości luminescencyjne innym materiałom. Są one również przedmiotem badań w kontekście ustalenia źródła luminescencji kropek węglowych a także pod kątem stosowalności do wykrywania metabolitów substancji psychoaktywnych w próbkach materiału biologicznego. Istnieje zatem potrzeba opracowania i ewaluacji skutecznych i tanich metod analitycznych do detekcji oraz precyzyjnego oznaczania takich związków zarówno w próbkach symulujących efekt matrycy, jak i rzeczywistych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analiz związków fotoluminescencyjnych z kwasu cytrynowego za pomocą różnych metod analitycznych. W celu przeprowadzenia badań wykonano syntezę dwóch fluorescencyjnych pochodnych kwasu cytrynowego (TPA oraz HPPT) o znanych właściwościach fotoluminescencyjnych, a następnie oczyszczono je i sporządzono roztwory do analiz w zakresie stężeń od 10^{-1} do 10^{-6} mg/ml. Próbki zbadano za pomocą metod spektroskopowych (spektroskopia UV-Vis, spektrofluorymetria) oraz z wykorzystaniem metod chromatografii cieczowej z detektorem z matrycą diodową (LC-DAD), detektorem fluorescencyjnym (LC-FLD) oraz sprzężonej z detektorem mas z jonizacją za pomocą elektrospreju (LC-ESI-MS). Parametry analiz były dobrane zgodnie z wartościami literaturowymi wyznaczonymi dla badanej grupy związków.

Otrzymane fluorofory charakteryzują się wyraźną fotoluminescencją, niebieską w przypadku TPA i zieloną dla HPPT. Zauważono, że zastosowane metody analityczne wykazują zróżnicowane zakresy detekcji badanych fluoroforów. Otrzymane wyniki wskazują na wyższe limity detekcji w przypadku zastosowania do analizy metod spektroskopowych, podczas, gdy metody chromatograficzne pozwalają na detekcję fluoroforów w stężeniach o kilka rzędów wielkości niższych niż w przypadku zastosowania metod spektroskopowych. Analizy z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis i detektora DAD potwierdziły niewielką przydatność obu tych metod w detekcji badanych związków, podczas, gdy wyniki otrzymane za pomocą detektora MS oraz spektrofluorymetru pozwoliły osiągnąć limity detekcji na poziomie 10^{-5} mg/ml. Najniższe limity detekcji, jak również najlepszy zakres liniowości otrzymanych rezultatów uzyskano w analizach z użyciem detektora fluorescencyjnego. Pozwala to wnioskować, że metoda chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym (LC-FLD) stanowi efektywną oraz łatwą w implementacji metodę analityczną do wykrywania małowcząsteczkowych związków fotoluminescencyjnych z kwasu cytrynowego.

Podziękowanie: Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu Lider XII (numer: LIDER/53/0277/L-12/20/NCBR/2021).

1. V. Michaud, J. Pracht, F. Schilfarth, C. Damm, B. Platzer, P. Haines, C. Harreiß, D. M. Guldi, E. Spiecker i W. Peukert, *Nanoscale*, 2021, 13, 13116.
2. W. Tomal, T. Świergosz, M. Pilch, W. Kasprzyk i J. Ortyl, *Polym. Chem.*, 2021, 12, 3661
3. C. Y. Chen, Y. H. Tsai i C. W. Chang, *New J. Chem.*, 2019, 43, 6153–6159.
4. S. Ramírez-Barroso, A. Jacobo-Martín, I. Navarro-Baena, J. J. Hernández, C. Navio, I. Rodríguez i R. Wannemacher, *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9, 16935–16944.
5. W. Kasprzyk, T. Świergosz, P. P. Romańczyk, J. Feldmann i J. K. Stolarczyk, *Nanoscale*, 2022, 14, 14368
6. W. Kasprzyk, T. Świergosz, S. Bednarz, K. Walas, N. Bashmakova i D. Bogdał, *Nanoscale*, 2018, 29, 13889
7. W. Kasprzyk, S. Bednarz, P. Żmudzki, M. Galica i D. Bogdał, *RSC Advances*, 2015, 44, 34795



Specjacja arsenu w miodach z wykorzystaniem HPLC-ICP-MS – charakterystyka Polskich i Ukraińskich miodów oraz oszacowanie ryzyka zdrowotnego

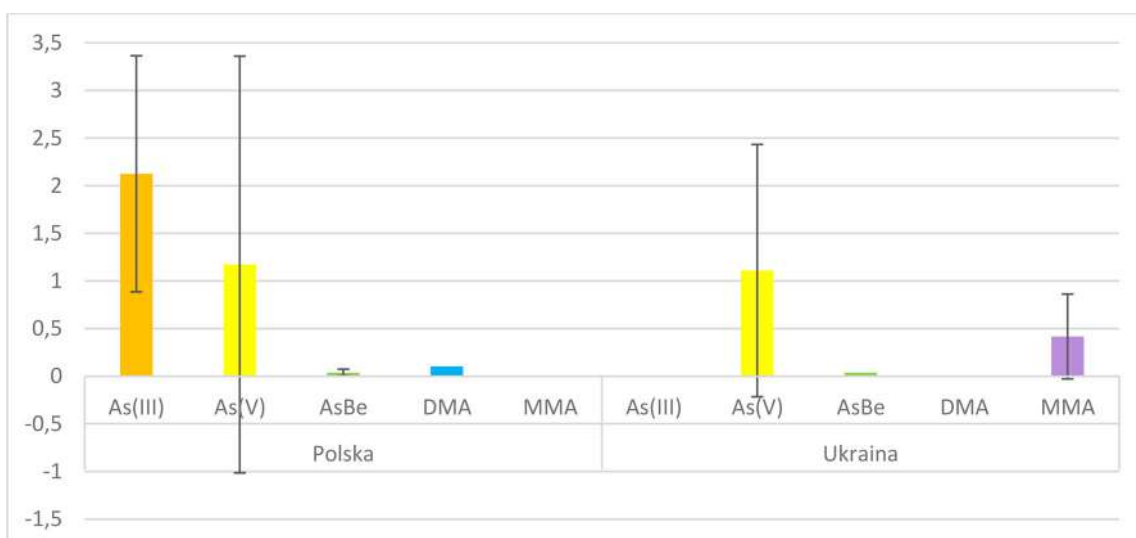
Dorota Jakkielska, Anetta Ziola-Frankowska

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań.
e-mail: dorota.jakkielska@amu.edu.pl

Arsen jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków. Jest naturalnie rozpowszechniony na świecie, ale może także zostać wprowadzony do środowiska na skutek działań antropogenicznych. Sama analiza całkowitej zawartości arsenu nie jest wystarczająca do określenia toksyczności, która jest związana z jego formami. Nieorganiczne formy arsenu są zazwyczaj bardziej toksyczne niż organiczne formy. Narażenie na arsen może powodować szereg problemów zdrowotnych, m.in. problemy i choroby nerek, wątroby, płuc, skóry oraz układów pokarmowego, oddechowego, nerwowego, sercowo-naczyniowego i krwionośnego, niektóre postaci cukrzycy, rak, a nawet śmierć.

Miód znajduje zastosowanie na całym świecie, nie tylko jako produkt spożywczy, ale także w medycynie, ze względu na właściwości wzmacniające odporność, przeciwbakteryjne, przeciwdrobnoustrojowe, przeciwutleniające, przeciwwirusowe, przeciwgrzybiczne, a także różnorodne działania prozdrowotne. Skład pierwiastkowy miodu zależy zarówno od czynników naturalnych, jak i antropogenicznych. Pszczoły zbierają nektar, pyłek, spadź i wodę z powierzchni do 7 km², a także wchodzi w kontakt z powietrzem, glebą i roślinami, dzięki czemu miód może być stosowany jako bioindykator zanieczyszczenia środowiska.

Głównym celem badania było opracowanie metod przygotowania próbek miodów i materiałów certyfikowanych oraz analizy specjacyjnej arsenu, przy wykorzystaniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (HPLC-ICP-MS). Dodatkowo, oszacowano ryzyko zdrowotne wynikające ze spożycia miodów zawierających arsen na oznaczonych stężeniach, poprzez obliczenie średniego dziennego spożycia (*ADI*, *Average Daily Intake*), docelowego współczynnika ryzyka (*THQ*, *Target Hazard Quotient*) oraz ryzyka działania rakotwórczego (*CR*, *Carcinogen Risk*). Dotychczasowe światowe prace badawcze nie zajmowały się specjacją arsenu w miodzie, a jedynie w pszczołach.



Rys. 1. Średnie stężenie \pm SD [$\mu\text{g}/\text{kg}$] badanych form arsenu w miodach, w zależności od kraju pochodzenia.



Chromatograficzne oznaczanie kwasu askorbinowego w próbkach soków z zastosowaniem innowacyjnej metody kalibracyjnej

Sławomir Maślanka, Aleksandra Gołębiowska, Paweł Świt

*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*

Kwas askorbinowy (AA) (witamina C, E300) jest organicznym związkiem chemicznym z grupy nienasyconych alkoholi polihydroksylowych. AA jest niezbędny do funkcjonowania organizmów żywych. Dla niektórych zwierząt oraz ludzi jest witaminą, czyli musi być dostarczany w pożywieniu. Jest także przeciwutleniaczem stosowanym jako dodatek do żywności. Soki, napoje oraz nektary to ważne elementy diety każdego człowieka, które stanowią ważne źródło niezbędnych składników odżywczych. Na zawartość witaminy C ma wpływ rodzaj owoców, ich odmiana, gatunek, kraj pochodzenia, pora roku zbioru owoców, sposób przetwarzania jak również sposób i czas przechowywania. Celem badań było opracowanie nowego podejścia metodologicznego do poprawy jakości wyników analitycznych oraz do eliminacji efektów interferencyjnych (multiplikatywnych, addytywnych i nieliniowych). Opracowane podejście bazowało na połączeniu metody rozcieńczeń (DM), zintegrowanej metody kalibracyjnej (ICM) oraz metody dodatku wzorca punktu H (HPSAM) – DM-ICM-HPSAM. Działanie tego podejścia zostało sprawdzone na przykładzie chromatograficznego oznaczania kwasu askorbinowego w próbkach soków. W badaniach zastosowano wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją z matrycą diod (HPLC-DAD). W Pierwszej kolejności metoda została poddana walidacji oraz wybrano odpowiednie warunki pomiarowe (różne długości fal) celem zastosowania podejścia HPSAM. Skuteczność opracowanego podejścia metodologicznego - DM-ICM-HPSAM została sprawdzona w analizach przeprowadzonych dla próbki syntetycznej o znanym stężeniu. W dalszej kolejności podejście metodologiczne zostało zastosowane w badaniach szeregu próbek soków. Uzyskane wyniki porównano z wynikami otrzymanymi na podstawie metody referencyjnej (oznaczenie oparte było na utlenieniu oznaczanego kwasu askorbinowego do kwasu dehydroaskorbinowego w środowisku kwaśnym za pomocą mianowanego, niebieskiego barwnika 2,6-dichlorofenoloindofenolu (DCIP) do bezbarwnego leukozwiązku). Poprzez ekstrapolację do zerowego stopnia rozcieńczenia uzyskano wyniki dokładne. Dla każdej próbki przeprowadzono analizę występowania błędów interferencyjnych. Efekty o charakterze multiplikatywnym zostały skompensowane poprzez zastosowanie metody ICM, o charakterze addytywnym dzięki podejściu HPSAM, natomiast efekty nieliniowe wyeliminowano dzięki stopniowemu rozcieńczaniu w podejściu DM. W ostatnim etapie opracowana metoda chromatograficzna wraz z podejściem metodologicznym została krytycznie oceniona pod kątem przydatności analitycznej z wykorzystaniem modelu RGB i przyjazności dla środowiska przy użyciu podejścia AGREE. Uzyskana ocena wykazała możliwości zaadaptowania do innych układów analitycznych.



Analiza sensoryczna mięsa drobiowego zabezpieczonego jadalnymi foliami chitozanowymi

Zuzanna Gralak, Aneta Jastrzębska, Anna Kmieciak, Jacek Nowaczyk, Edward Szłyk

*Wydział Chemii, UMK w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: aj@umk.pl*

Rozwijający się przemysł spożywczy oraz rosnące oczekiwania konsumentów powodują, że obok metod kontroli jakości żywności kluczową rolę zaczyna odgrywać analiza sensoryczna. Jest to dziedzina nauki, która wykorzystuje narzędzia z zakresu chemii, statystyki i innych dyscyplin, aby lepiej zrozumieć preferencje konsumentów oraz jakość produktów. Podczas, gdy inne metody pozwalają między innymi na opracowanie składu czy zawartości składników w żywności, określenie rodzaju i ilość mikroorganizmów, to analiza sensoryczna charakteryzuje produkt w kategoriach najbliższych, towarzyszących codziennie każdemu człowiekowi [1]. Analiza sensoryczna obejmuje szereg narzędzi do pomiaru ludzkich reakcji na określony typ czy cechę żywności. Ze względu na integralny charakter percepcji sensorycznej żywności, pomiar sensoryczny jest często ostatnim krokiem podczas wprowadzania produktu na rynek konsumencki. Warto podkreślić, że w przypadku większości produktów i badań rynkowych potrzebne są bardziej szczegółowe i złożone informacje na temat właściwości sensorycznych produktów żywnościowych [2].

Głównym celem pracy była analiza sensoryczna mięsa drobiowego zabezpieczonego przed utratą jakości oraz rozwojem mikroorganizmów jadalnymi foliami chitozanowymi. Obecnie mięso drobiowe stanowi najczęściej spożywany rodzaj mięsa, co może wynikać z niskich kosztów produkcji, przystępnej ceny, różnorodnych i łatwych sposobów przyrządzania. Mięso drobiowe cechują również wyjątkowe walory odżywcze i dietetyczne. Jednym ze sposobów wydłużania czasu jego atrakcyjności i bezpieczeństwa dla konsumenta jest stosowanie jadalnych opakowań. Zastosowano metody dyskryminacyjne, w tym głównie metody różnicowe. Do scharakteryzowania cech sensorycznych mięsa drobiowego (wyróżników) użyto analizy opisowej. Dodatkowo przeprowadzono analizy konsumenckie: testy akceptacji mięsa zabezpieczonego jadalnymi foliami oraz preferencji konsumenckich. Wszystkie analizy sensoryczne oraz konsumenckie prowadzono w dostosowanym do tego laboratorium według norm ISO.

Podziękowanie: Praca była finansowana w całości przez Narodowe Centrum Nauki, grant numer: 2020/39/B/NZ9/01694.

1. N. Baryłko-Pikielna, I. Matuszewska; Sensoryczne badania żywności. Podstawy – Metody – Zastosowania, PTTŻ, Kraków 2014
2. M.A. Drake, J. Dairy Sci. 2007, 90, 4925



Optimalizacja warunków ekstrakcji mikrofalowej wybranych amin biogennych z mięsa drobiowego

Aneta Jastrzębska, Aleksandra Cieślińska, Maja Szuwalska, Anna Kmieciak,
Aleksandra Szydłowska-Czerniak, Edward Szłyk

*Wydział Chemii, UMK w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: aj@umk.pl*

Mięso i jego przetwory dominują w naszej codziennej diecie, jednak są to produkty spożywcze podatne na psucie się z powodu działalności drobnoustrojów. Podczas tego procesu obserwuje się gromadzenie się amin biogennych, takich jak: spermina, putrescyna, kadaweryna, tryptamina, fenyloetyloamina, spermidyna, histamina i tyramina. Spożycie tych związków w nadmiarze, razem z codzienną dietą, może skutkować wieloma negatywnymi efektami zdrowotnymi [1]. Co więcej, obecności tych związków nie można wyeliminować przez zamrażanie w niskiej temperaturze lub ogrzewanie. Dlatego tak istotne wciąż jest określenie poziomu amin biogennych, zwłaszcza w popularnych produktach żywnościowych, w celu zapewnienia ich jakości i bezpieczeństwa spożywania. Analiza amin biogennych w próbkach żywnościowych jest utrudniona z powodu ich silnie polarnego charakteru, niskich zawartości, matrycy próbki, czy wreszcie braku wewnętrznych właściwości tych związków, które mogłyby umożliwić ich wykrycie za pomocą technik spektrofotometrycznych. Stąd często wymaganych i dodatkowym etapem jest synteza ich odpowiednich pochodnych. Jednak to ekstrakcja dyskutowanych związków z matrycy żywnościowej jest kluczowym krokiem całej procedury analitycznej i negatywnie wpływa na odzysk analitów.

Celem pracy był dobór optymalnych warunków (temperatura, czas, stężenie rozpuszczalnika) prowadzenia procesu ekstrakcji wybranych amin biogennych (zmiennie zależne) z mięsa drobiowego, a następnie ich chromatograficzna analiza z wykorzystaniem detekcji UV oraz fluorescencyjnej (FLU) po etapie tworzenia pochodnych z 3-cyjano-2-fluoropirydyną. Wpływ zmiennych niezależnych: stężenie % kwasu trichlorooctowego (TCA), temperatura procesu, czas trwania procesu na zawartość wybranych amin biogennych określono na podstawie planu Boxa-Behnkena przy użyciu programu Statistica. Opracowane warunki ekstrakcji wykorzystano do oceny zmian zawartości wybranych amin biogennych w mięsie zabezpieczonym jadalnym filmem na bazie chitozanu zawierającego związki o właściwościach przeciwutleniających.

Podziękowanie: Praca była finansowana w całości przez Narodowe Centrum Nauki, grant numer: 2020/39/B/NZ9/01694.

1. Y. Liu, Y. He, H. Li, D. Jia, L. Fu, J. Chen, D. Zhang, Y. Wang, J. Future Foods. 2024, 4, 21-36



Ocena zmian zawartości wybranych amin biogennych w mięsie drobiowym zabezpieczonym jadalnymi filmami chitozanowymi podczas przechowywania

Edward Szłyk, Aneta Jastrzębska, Jacek Nowaczyk, Maja Szuwalska, Aleksandra Cieślińska

Wydział Chemii, UMK w Toruniu ul Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: eszlyk@umk.pl

Opakowanie jest istotnym aspektem systemu zarządzania łańcuchem żywnościowym. Obecnie biodegradowalne, jadalne materiały opakowaniowe tworzone z naturalnych polimerów cieszą się coraz większą popularnością. Powłokę jadalną stanowi cienka warstwa materiału, który zostaje nałożony bezpośrednio na powierzchnię produktu spożywczego. Tego typu opakowania są stosowane w celu poprawy bezpieczeństwa, właściwości sensorycznych, ochrony jakości i wydłużenia okresu przydatności do spożycia produktów żywnościowych [1]. Szczególne znaczenie innowacyjnych folii jadalnych w przemyśle mięsnym, wynika z ich wpływu na poprawę jakości mięsa, utratę wilgotności tudzież hamowanie wzrostu mikroorganizmów. Bakterie występujące w mięsie mogą być obecne w surowcach lub są wprowadzone przez zanieczyszczenie przed, w trakcie bądź po przetworzeniu surowca. Wiele z nich, jak np.: *Escherichia*, *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Proteus*, *Shigella* i *Salmonella* są zaangażowane w tworzenie amin biogennych (AB). Wysoka zawartość AB w mięsie, która może wynikać ze złego przechowywania, wpływa negatywnie na jakość mięsa oraz na stan zdrowia konsumenta.

Celem pracy była ocena wpływu jadalnych folii na bazie chitozanu, zawierających różne dodatkowe składniki polepszające właściwości przeciwutleniające na zawartość wybranych AB (histamina, tyramina, tryptamina, fenyletylamina, putrescyna, kadaweryna, spermidyna, spermina) w mięsie drobiowym. Opracowane nowe folie emulsyjne (emulsja woda-olej) zastosowano do próbek mięsa za pomocą techniki zanurzania. Tak zabezpieczone próbki mięsa przechowywano w lodówce przez minimum 5 dni. Zawartość AB oznaczano chromatograficznie (RP-HPLC-DAD) po etapie syntezy pochodnych z 2-chloro-3-nitropirydyną [2]. Przetestowano trzy nowe folie chitozanowe, a uzyskane wyniki porównano z próbkami mięsa niezabezpieczonymi jadalnymi foliami. Otrzymane wyniki sugerują dużą użyteczność zaproponowanych jadalnych opakowań do ograniczenia występowania diskutowanych związków oraz wydłużenia okresu świeżości mięsa drobiowego.

Podziękowanie: Praca była finansowana w całości przez Narodowe Centrum Nauki, grant numer: 2020/39/B/NZ9/01694

1. R. K. Gupta, P. Guha, P. P. Srivastav, Food Chem. Adv. 2022 Volume 1, 2022, 1, 100135.
2. A. Jastrzębska, A. Kmieciak, Z. Gralak, K. Brzuzy, M. Krzemiński, D. Gorczyca, E. Szłyk, Food Chem. 2024, 436, 137686.



Antybiotyki rezerwowe w ściekach szpitalnych – oznaczanie linezolidu

Sylwia Bajkacz¹, Joanna Wilk¹, Ewa Felis², Monika Harnisz³, Ewa Korzeniewska³

¹*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice*

²*Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,
Politechnika Śląska, Gliwice*

³*Katedra Mikrobiologii Środowiskowej, Wydział Nauk o Środowisku,
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn
e-mail: sylwia.bajkacz@polsl.pl*

System klasyfikacji AWARe Światowej Organizacji Zdrowia dzieli leki przeciwdrobnoustrojowe na trzy grupy: Access, Watch i Reserve. Antybiotyki rezerwowe należą do różnych grup terapeutycznych, takich jak glicylocykliny, polimyksyny i monobaktamy. Są stosowane jako ostateczna opcja w przypadku leczenia zakażeń wywołanych przez bakterie wielolekooporne. Ochrona leków z grupy Reserve przed rozwinięciem się oporności bakteryjnej ma kluczowe znaczenie dla zapewnienia ich skuteczności w leczeniu zagrażających życiu infekcji, w przypadku których nie są dostępne inne możliwości terapeutyczne [1]. Linezolid to jeden z przedstawicieli grupy Reserve. Jest to antybiotyk z grupy oksazolidynonów stosowany w leczeniu zapalenia płuc wywołanego bakteriami opornymi na inne leki m.in. gronkowcem złocistym opornym na metycylinę (MRSA) oraz w zakażeniach skórnych. W ostatnim czasie zyskał również popularność w leczeniu wielolekoopornej gruźlicy [2]. Antybiotyki rezerwowe, w tym linezolid, są głównie stosowane w lecznictwie zamkniętym, które ogranicza się do szpitali, stąd ich obecności w pierwszej kolejności należy spodziewać się w odpadach stamtąd pochodzących. Po podaniu, środki przeciwdrobnoustrojowe są wydalane w dużym stopniu w postaci niezmetabolizowanej, nadal aktywnej, przez co mogą w kontakcie z mikroorganizmami w środowisku prowadzić do pojawienia się i rozprzestrzeniania oporności. Monitoring stanu ścieków szpitalnych jest ważny również ze względu na zwyczajowy brak specjalistycznych systemów w oczyszczalniach, które umożliwiłyby ich usunięcie oraz nieskuteczność konwencjonalnych metod oczyszczania [3]. Ścieki szpitalne niosące ze sobą środki przeciwbakteryjne są w takim wypadku pierwszym punktem dystrybucji tych leków w dalsze części środowiska.

Przedmiotem badań było oznaczenie linezolidu w ściekach szpitalnych pochodzących z 64 szpitali publicznych rozmieszczonych na terenie całej Polski. W tym celu opracowano procedurę ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz dobrano parametry rozdzielcze i spektralne do analizy z zastosowaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). Gotową metodę SPE-LC-MS/MS zwalidowano i zastosowano do oznaczania leku w ściekach szpitalnych. Linezolid oznaczono w 46 próbkach w stężeniach w zakresie od 0,61 ng/l do 22,49 µg/l. Otrzymane wyniki wskazują na rozległość problemu i sugerują potrzebę wdrożenia rozwiązań, mających na celu ograniczenie dalszego rozpowszechnienia antybiotyków rezerwowych w środowisku.

Podziękowanie: Badania finansowane były z projektu NCN (OPUS 23) nr 2022/45/B/NZ7/00793.

1. J. Wilk, S. Bajkacz, Crit. Rev. Anal. Chem. 2024, 1–19
2. S.M.R. Hashemian, T. Farhadi, M. Ganjparvar, Drug Des. Devel. Ther. 2018, 12, 1759–1767
3. J.M. Martinez, Environ. Pollut. 2009, 157, 2893–2902



Wysoko usieciowane polimery bogate w grupy sulfonowe jako obiecujące adsorbenty do efektywnego i selektywnego usuwania antybiotyków z wody

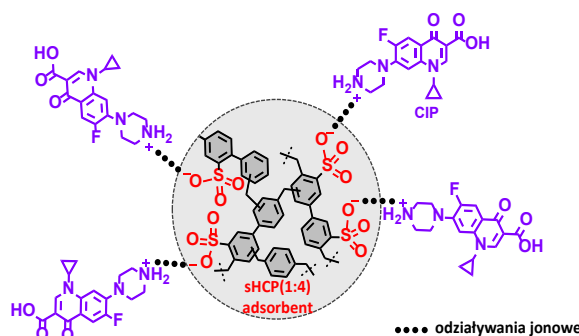
Joanna Wolska^{a,*}, Marcin Frankowski^a, Jacek Jencyk^b, Łukasz Wolski^a

^a Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

^b Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań
e-mail: *j.wolska@amu.edu.pl

Od lat adsorpcja pozostaje jedną z najpopularniejszych metod oczyszczania wody. Obecnie, naukowcy koncentrują się na opracowywaniu innowacyjnych i coraz bardziej skutecznych adsorbentów. Znaczącą uwagę kieruje się w stronę materiałów bazujących na wysoko usieciowanych polimerach (HCP, z ang. *hyper-cross-linked polymers*), które wykazują pożądane cechy dla adsorbentów tj. nierozpuszczalność w wodzie, porowatość oraz dużą powierzchnię właściwą. Co więcej, struktury HCP mogą być łatwo modyfikowane poprzez wprowadzenie różnorodnych grup funkcyjnych np. sulfonowych ($-\text{SO}_3\text{H}$), które mogą działać jako dodatkowe centra adsorpcji dla różnych zanieczyszczeń. Najczęściej stosowaną metodą wprowadzenia grup $-\text{SO}_3\text{H}$ jest metoda post-syntetycznego sulfonowania polimerów, jednakże jest to metoda bardzo czasochłonna i umożliwia wprowadzenie tylko względnie niewielkiej ilości tych grup funkcyjnych.

Celem badań było otrzymanie adsorbentów na bazie HCP bogatych w grupy sulfonowe za pomocą jednoetapowej i prostej strategii syntetycznej oraz ocena potencjału aplikacyjnego otrzymanych polimerów w usuwaniu wybranych antybiotyków z wody. W badaniach wykazano, że otrzymane adsorbenty polimerowe skutecznie usuwają różne antybiotyki zarówno przy ich relatywnie wysokich (30 mg/l), jak i niskich (50 $\mu\text{g/l}$) początkowych stężeniach, zarówno z prostych, jak i złożonych matryc wodnych. Przykładowo, pojemność adsorpcyjna najbardziej skutecznego sulfonowanego adsorbentu polimerowego sHCP(1:4) wyznaczona dla cyprofloksacyny ($q_e = 757,7 \text{ mg/g}$) była około dwukrotnie wyższa, niż wartości osiągnięte dla innych sulfonowanych polimerów z grupy HCP otrzymanych metodą post-syntetycznego sulfonowania ($q_e = 476,9 \text{ mg/g}$) oraz komercyjnych adsorbentów na bazie polimerów (np. Amberlyst-15, $q_e = 438,5 \text{ mg/g}$).



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie adsorpcji cyprofloksacyny na sulfonowanym polimerze sHCP(1:4) ustalone na bazie danych eksperymentalnych.

Wykazano, że otrzymane adsorbenty skutecznie usuwały antybiotyki, które występowały w neutralnym pH jako kationy lub jony obojętne tj. cyprofloksacyna lub tetracyklina. Ponadto dowiedziono, że materiały te są zdolne do selektywnego usuwania różnych antybiotyków głównie poprzez oddziaływania jonowe (Rys. 1), nawet w obecności nadmiaru innych kationów, anionów i materii organicznej występującej naturalnie w złożonych matrycach (np. woda rzeczna).



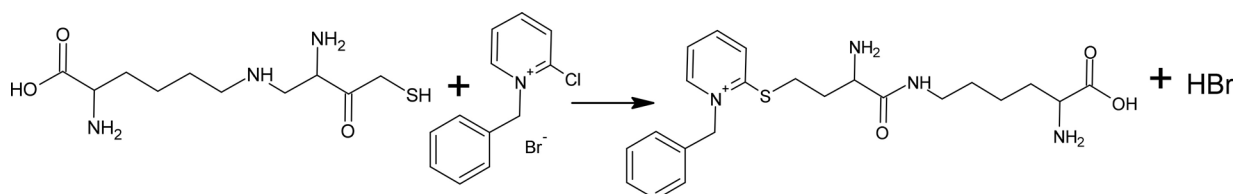
Jednoczesne oznaczanie N ϵ -homocysteinylolizyny i wybranych aminokwasów siarkowych techniką HPLC–UV w osoczu człowieka

Kamila Borowczyk, Rafał Głowacki, Grażyna Chwatko

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska
e-mail: grazyna.chwatko@chemia.uni.lodz.pl

W związku z odkryciem bardzo istotnego wpływu aminokwasów siarkowych na zdrowie ludzi, na przełomie ostatnich kilku lat, ogromnemu rozwojowi uległy badania nad oznaczaniem tej grupy związków w płynach biologicznych człowieka. Zbyt wysokie lub niskie stężenie poszczególnych aminokwasów może być przyczyną poważnych schorzeń. Konieczne więc jest, aby rutynowo badać stężenia aminokwasów, takich jak cysteina, homocysteina, glutation, a co za tym idzie wykorzystywać szybkie i czułe metody analityczne. Oprócz homocysteiny poważny wpływ na prawidłowe funkcjonowanie organizmu mają jej metabolity takiej jak tiolakton homocysteiny i N ϵ homocysteinylolizyna. W literaturze fachowej istnieją tylko dwie metody umożliwiające oznaczanie tego związku w płynach ustrojowych człowieka [1, 2].

Celem pracy było opracowanie czulej i prostej metody analitycznej umożliwiającej jednoczesne oznaczanie N ϵ homocysteinylolizyny oraz cysteiny, homocysteiny, glutationu w osoczu człowieka. Badania przeprowadzono techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z odwróconym układem faz z detekcją UV-Vis. Zasadniczą innowacją w procedurze przygotowania próbki w prezentowanej metodzie polegała na przeprowadzeniu jednoczesnej redukcji analitów z użyciem tris-(2-karboksyetylo)fosfiny oraz ich derywatywacji z wykorzystaniem bromku 1-benzyl-2-chloropirydyniowego (Rys. 1). Z uwagi na konieczność redukcji i derywatywacji składników osocza, w badaniach przeprowadzono optymalizację ilości reduktora i odczynnika derywatyżującego, czasu potrzebnego do przeprowadzenia jednoczesnej redukcji i derywatywacji oraz trwałości utworzonych analitów.



Rys. 1. Schemat reakcji derywatywacji N ϵ -homocysteinylolizyny z bromkiem 1-benzyl-2-chloropirydyniowym

Opracowaną metodę charakteryzuje liniowość odpowiedzi detektora w badanych zakresach stężeń dla każdego z analitów przy współczynniku korelacji $R > 0,999$, w każdym przypadku. Wyznaczone granice wykrywalności wynoszą odpowiednio 0,12 nmol/ml dla cysteiny, homocysteiny, glutationu oraz 0,08 nmol/ml dla N ϵ homocysteinylolizyny.

W nowej metodzie zoptymalizowano procedurę przygotowania próbki oraz warunki chromatograficzne. Przeprowadzone badania pozwoliły na skrócenie całkowitego czasu analizy o 15 minut, zmniejszenie ilości wykorzystanych odczynników i etapów procedury analitycznej.

Podziękowanie: praca została sfinansowana przez Uniwersytet Łódzki w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” nr grantu 8/IDUB/DOS/2021.

1. R. Głowacki, E. Bald, H. Jakubowski, *Amino Acids*, 2010, 39, 1563.
2. R. Głowacki, K. Borowczyk, E. Bald, *J. Anal. Chem.*, 2014, 69, 583.



Wpływ warunków ekstrakcji na oznaczanie substancji zapachowych techniką Headspace-SPME Arrow

Beata Kultys, Edyta Źarkowska

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Środowiska, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: beatakultys@uj.edu.pl*

Technika analizy fazy nadpowierzchniowej (headspace) w połączeniu z ekstrakcją do fazy stacjonarnej (SPME) znajduje zastosowanie w oznaczaniu lotnych związków organicznych, jakimi są m.in. substancje zapachowe pochodzenia zwierzęcego i roślinnego. Technika ta znajduje zastosowanie m.in. w badaniach jakości produktów spożywczych, ustalaniu źródła pochodzenia materiałów i in. Jak pokazują badania, wybór odpowiedniego włókna jest nie mniej ważny niż ustalenie odpowiednich warunków ekstrakcji czy skład matrycy. W prezentacji zostaną przedstawione wyniki badań mających na celu optymalizację metody oznaczeń substancji zapachowych, bazującej na technice SPME z włóknami typu Arrow w połączeniu z GCMS. Sprawdzono wpływ warunków inkubacji i ekspozycji włókna (temperatura, czas i intensywność wytrząsania) oraz składu roztworu do ekstrakcji analitów na wyniki oznaczeń. Określono zakres stosowalności podstawowych włókien dostępnych na rynku (PDMS, Poliacylate, DVB/PDMS, DVB/C/PDMS) dla próbek wzorcowych i rzeczywistych.

Podziękowanie: Badania zostały wykonane z użyciem sprzętu zakupionego z funduszy Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, Działanie 4,2. Grant numer POIR.04.02.00-00-D001/20, "ATOMIN 2.0 – Centrum badań materiałowych w skali ATOMowej dla Innowacyjnej gospodarki".



Zastosowanie dendrymerycznego sorbentu MA-BDDE w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej parabenów i estradiolu z wody

Piotr Ścigalski^{1*}, Przemysław Kosobucki¹, Renata Gadzała-Kopciuch²

¹Politechnika Bydgoska im. J. J. Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Analityki Żywności i Ochrony Środowiska, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska i Bioanalityki ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: *piotr.scigalski@pbs.edu.pl

Liczne środki higieny osobistej i substancje farmaceutyczne zalicza się do grupy tzw. zanieczyszczeń budzących rosnące obawy (CECs, ang. *contaminants of emerging concern*). Oznacza to, że w ostatnich latach wykryto śladowe ilości tych biologicznie czynnych substancji w środowisku naturalnym, gdzie mogą one wywierać negatywny wpływ na faunę i florę. Obecność tych substancji w wodach powierzchniowych powiązana jest ze stale rosnącą produkcją wyrobów farmaceutycznych i kosmetyków, a zatem przypuszcza się, że ilości wykrywane w próbkach środowiskowych również będą się zwiększać, stwarzając konieczność dokładniejszego monitoringu. Jedną z powszechnie wykrywanych grup związków zaliczanych do tego grona są parabeny, czyli pochodne estrowe kwasu 4-hydroksybenzoesowego. Związki te stosowane są jako dodatki przeciwdrobnoustrojowe w produktach farmaceutycznych, środkach higieny osobistej a nawet w żywności. Są to więc substancje toksyczne dla naturalnej mikroflory, w skrajnych przypadkach mogące zachwiać równowagę biologiczną całego ekosystemu. Związkami zaliczanymi do CECs są też estrogeny, naturalne żeńskie hormony płciowe odpowiedzialne za rozwój i funkcjonowanie żeńskich narządów rozrodczych oraz drugorzędowych cech płciowych. Skażenie środowiska naturalnego estrogenami powoduje przyswajanie ich przez zwierzęta żyjące w danym rejonie, co prowadzi do zakłócenia gospodarki hormonalnej, a w konsekwencji skutkuje poważnymi deformacjami a nawet śmiercią. Z tego względu estrogeny zalicza się do związków endokrynnie czynnych, natomiast za najsilniej oddziałujący estrogen uważa się 17 β -estradiol.

W ramach prowadzonych badań porowaty nanomateriał MA-BDDE, zbudowany z dendrymerycznego kopolimeru metyloaminy (MA) i eteru 1,4-butanodiolodiglicydylowego (BDDE) osadzonego na nośniku krzemionkowym wykorzystano do izolowania 17 β -estradiolu (E2) oraz wybranych parabenów w procesie dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (dSPE). Ta prosta metoda opiera się na rozproszeniu sorbentu w objętości ciekłej próbki zapewniając maksymalny kontakt. Pozwala to na przeprowadzenie procesu ekstrakcji w krótkim czasie bez ryzyka utraty wydajności. Jednocześnie technika ta nie ma wysokich wymagań odnośnie ilości badanej próbki ani użytego sorbentu. Końcowe oznaczenie badanych analitów przeprowadzono przy użyciu UHPLC z detekcją spektrofotometryczną (DAD) i fluorymetryczną.

1. C. Moreta, M.T. Tena, K. Kannan, *Environmental Research* (2015), 142, 452 – 460
2. Z. Gao, Y. Zheng, Z. Li, A. Ruan, *Toxics* (2024), 12, 373
3. I. Baranowska, I. Wojciechowska, N. Solarz, E. Krutysza, *Journal of Chromatographic Science* (2014) 52, 88 – 94



Opracowanie nowych faz sorpcyjnych do mikroekstrakcji TF-SPME i wykorzystanie ich do izolacji WWA z matryc wodnych

Witold Krumplewski, Iwona Rykowska

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemiczny, 80-233 Poznań,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
e-mail: witkru@st.amu.edu.pl*

Do najczęściej spotykanych w przyrodzie trwałych zanieczyszczeń organicznych (oprócz polichlorowanych bifenyli (PCB), pestycydów chloroorganicznych, węglowodorów alifatycznych (WA)) należą wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Z uwagi na toksyczność WWA, zanieczyszczenie środowiska naturalnego wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi jest czynnikiem bardzo negatywnie oddziałującym na organizm człowieka oraz zwierząt, zatem ich dozwolone poziomy stężenie w środowisku są określone normami prawnymi i podlegają stałemu monitoringowi.

Oznaczenia szerokiego spektrum analitów, w tym m.in. WWA, przeprowadzane przy pomocy instrumentów analitycznych w próbkach o złożonych matrycach, do których należą próbki środowiskowe, wiążą się z koniecznością opracowania nowych i selektywnych faz sorpcyjnych stosowanych w technikach mikroekstrakcyjnych umożliwiających ich izolację z matrycy.

Mikroekstrakcja do fazy stałej SPME należy do technik przygotowania próbek zgodnych z założeniami zielonej chemii analitycznej, ponieważ ogranicza użycie toksycznych rozpuszczalników organicznych do niezbędnego minimum. Na przestrzeni ostatnich dwóch dekad nastąpił imponujący jej rozwój, który zaowocował powstaniem techniki mikroekstrakcji do fazy stałej w postaci cienkiego filmu – TF-SPME (*ang. thin film solid phase microextraction*) charakteryzującej się znacznie większą powierzchnią fazy sorpcyjnej w porównaniu z powierzchnią włókna SPME. Przyrządy mikroekstrakcyjne TF-SPME, w postaci najczęściej prostokątnego podłoża metalowego lub polimerowego, na które naniesiona jest cienka warstwa fazy sorpcyjnej, charakteryzują się m.in. większą pojemnością sorpcyjną i umożliwiają szybszą mikroekstrakcję analitów w porównaniu z mikroekstrakcją przeprowadzoną na włóknie SPME.

Preparatykę pasków TF-SPME przeprowadzono metodą powlekania zanurzeniowego. Jako fazy sorpcyjne zastosowano: polidimetylosiloksan (OV-1), trioctan celulozy (CTA) oraz dyspersje powyższych polimerów zawierające: wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT), zredukowany tlenek grafenu (rGO), węgiel aktywny z łupin kokosa, oczyszczony popiół ze spalania ciężkich frakcji ropy naftowej. Sprawdzono przydatność opracowanych przyrządów mikroekstrakcyjnych do zateżania i oznaczania wybranych WWA metodą chromatografii gazowej. Dla faz sorpcyjnych, wykazujących największe powinowactwo do fluorenu i fenantrenu, zbadano kinetykę sorpcji analitów z roztworów wodnych oraz ich desorpcji w dwóch rozpuszczalnikach organicznych - acetonitrylu i izopropanolu. Przeprowadzone badania umożliwiły ustalenie czasów sorpcji i desorpcji zapewniających maksymalny odzysk analitów w mikroekstrakcjach z roztworów wodnych o temperaturze otoczenia. Dla przyrządów mikroekstrakcyjnych, z fazą sorpcyjną w postaci rGO, MWCNT oraz popiołu dyspergowanego w CTA, zbadano wpływ zawartości materiału węglowego w dyspersji polimerowej na odzysk analitu ekstrahowanego techniką TF-SPME.



Fuleren C₆₀ modyfikowany tryptofanem w adsorpcji jonów wolframu

Marcin Musielak¹, Maciej Serda¹, Madhav Chavhan², Rafał Sitko¹

¹*Institut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9,
40-006 Katowice, Polska*

²*Institute of Chemistry, Faculty of Science, University of Ostrava, 30. dubna 22,
Ostrava 601 03, Czech Republic
e-mail: marcin.musielak@us.edu.pl*

Choć nanomateriały węglowe już od dawna nie należą do grupy nowoczesnych związków chemicznych nadal potrafią zaskakiwać naukowców swoimi właściwościami fizykochemicznymi. Szczególną uwagę zwracają na siebie fulereny, które jako jedna z wielu odmian alotropowych węgla charakteryzują się jedynym w swoim rodzaju układem atomów węgla, które tworzą kuliste struktury heksa- oraz pentagonalnych połączeń. Ich niewielkie rozmiary oscylujące w granicach 1-10 nm, możliwość utleniania powierzchni oraz trwałość chemiczna mogą stanowić doskonały punkt wyjścia do projektowania coraz to nowszych adsorbentów węglowych.

Wykorzystanie powyższych zalet fulerenów w roztworach wodnych może być kłopotliwe ze względu na ich właściwości hydrofobowe. Z tego względu utlenianie powierzchni pozwala drastycznie poprawić ich rozpraszalność w wodzie.¹ Problemem wtedy stają się ich niewielkie rozmiary, które w połączeniu z hydrofilowym charakterem sprawiają, że fulereny rozpuszczają się.

W związku z tym, celem niniejszych badań było opracowanie nowego nanomateriału węglowego opartego o fuleren C₆₀, stabilnego w roztworze wodnym. W pierwszym etapie badań utleniono powierzchnię fulerenu otrzymując hydroksyfuleren, który następnie poddano dalszej modyfikacji tryptofanem (Trp). Otrzymany w ten sposób aminokwasowy fuleren w ostatnim etapie przyłączono do utlenionych wielościennych nanorurek węglowych (CNT), co zapobiegło niepożądaney rozpuszczalności materiału w roztworze wodnym, zachowując przy tym wszystkie jego zalety wynikające z obecnych cząsteczek Trp na jego powierzchni. Otrzymany adsorbent poddano badaniom strukturalnym przy użyciu technik mikroskopowych SEM oraz TEM, a jego modyfikację potwierdzono spektroskopią ATR-FTIR. Ponadto przebadano właściwości adsorpcyjne materiału, które potwierdzają potencjalne zastosowanie powyższego adsorbentu w oczyszczaniu i odzyskiwaniu wolframu z wód.

Badania finansowane w ramach grantu NCN PRELUDIUM 2022/45/N/ST4/00604

1. R. Sitko, M. Musielak, M. Serda, E. Talik, A. Gągor, B. Zawisza, M. Małecka, Sep. Pur. Technol. 2021, 277, 119450



Zagospodarowanie węgla popirolitycznych, otrzymywanych ze zużytych opon samochodowych, jako katalizatorów w procesach przetwarzania odpadowej gliceryny

Jolanta Kowalska-Kuś¹, Agnieszka Held¹, Aldona Jankowska¹, Ewa Janiszewska¹, Krystyna Nowińska¹, Kaludia Końska², Krzysztof Wróblewski²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: jolakow@amu.edu.pl

² Contec S.A., Al. Jerozolimskie 142A, 02-305 Warszawa

Stały wzrost transportu drogowego, notowany w całym świecie, powoduje zwiększoną produkcję opon samochodowych, a tym samym, rosnącą ilość materiałów odpadowych. Ze względu na skomplikowany i zróżnicowany skład opon, proces zagospodarowania tych materiałów jest dość trudny. Wśród wielu metod ich utylizacji, proces pirolizy pozwala uzyskać gaz pirolityczny o różnym składzie, oleje oraz sadze węglowe. Sadze węglowe stosowane mogą być jako adsorbenty, wykorzystywane w rozdziale mieszanin gazowych lub ciekłych, a także, po wstępnej modyfikacji, jako katalizatory.

W prezentowanych badaniach wykorzystywane były sadze węglowe, otrzymane w wyniku pirolizy opon samochodowych w zakładzie Contec, których modyfikacja pozwala uzyskać katalizatory aktywne w procesie acetylizacji gliceryny acetonem do solketalu. Modyfikacja sadz prowadzona była poprzez wprowadzanie grup sulfonowych do materiałów węglowych w wyniku traktowania próbek stężonym kwasem siarkowym (VI) lub kwasem sulfanilowym. Wysoką aktywność w badanej reakcji, obserwowano na układach modyfikowanych kwasem siarkowym(VI). Otrzymane katalizatory, mimo wysokiej aktywności, ulegały dezaktywacji w kolejnych cyklach reakcyjnych. Wykazano, że skuteczną metodą regeneracji użytego katalizatora jest traktowanie kwasem (np. siarkowym). Badane układy katalityczne były szeroko charakteryzowane teksturalnie (wielkość powierzchni, średnica porów) oraz strukturalnie (FT-IR, SEM, TEM, XRD). Wyniki badań pozwoliły nie tylko wyjaśnić mechanizm działania stosowanych układów, ale również dostarczyły dowodów wskazujących na możliwość wykorzystania odpadowych sadz węglowych jako aktywnych katalizatorów ważnego procesu.

Podziękowanie: Praca została zrealizowana przy wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach działania naukowego "Karbonizat węglowy z pirolizy opon jako katalizator procesu otrzymywania solketalu" o nr. 2023/07/X/ST4/00321.

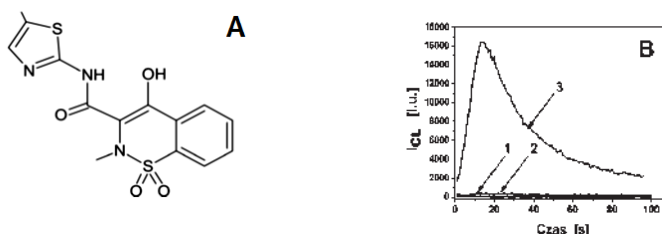


Chemiluminescencyjne oznaczanie meloksykamu w układach reakcyjnych zawierających jony lantanowców(III)

Małgorzata Kaczmarek, Krzysztof Staninski

Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61 - 614 Poznań,
e-mail: mkaczmar@amu.edu.pl

Meloksykam należy do oksykamów - grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) o silnym działaniu przeciwzapalnym, w których N-heterocykliczny karboksamid zawiera siarkę triazynową, a w pozycji 4 grupę enolową (Rys. 1). Meloksykam jest wskazany w leczeniu chorób stawów np. reumatoidalnego zapalenia stawów, choroby zwyrodnieniowej stawów. Ze względu na preferencyjne hamowanie cyklooksygenazy 2 (COX-2) i syntezy prostaglandyn, lek charakteryzuje się dobrą tolerancją żołądkowo-jelitową w odróżnieniu od innych NLPZ np.: naproksenu, ibuprofenu lub ketoprofenu.



Rys. 1. **A** Wzór strukturalny meloksykamu; **B** Krzywe kinetyczne zaniku chemiluminescencji w układach: Ce(IV)-meloksykam (1); Ce(IV)-Eu(III) (2) i Ce(IV)-meloksykam-Eu(III) (3)

Oznaczanie meloksykamu w środkach farmaceutycznych, płynach biologicznych i próbkach środowiskowych przeprowadza się metodami separacyjnymi stosując chromatografię: TLC, HPLC z detekcją UV lub MS, metody spektrofotometryczne, spektrofluorymetryczne oraz miareczkowanie potencjometryczne. Natomiast bardzo nieliczne prace dotyczą zjawiska chemiluminescencji towarzyszącej utlenianiu tego leku w mieszaninach reakcyjnych. W niniejszej pracy zbadano chemiluminescencję układów reakcyjnych zawierających jako utleniacz jony Ce(IV), chemiczne źródła reaktywnych form tlenu oraz jony lantanowców jako wzmacniacze emisji. Najwyższe natężenie chemiluminescencji uzyskano w układzie Ce(IV)-meloksykam-Eu(III), w którym emiter stanowiły jony europu(III). W powyższym układzie reakcyjnym uzyskano liniową zależność natężenia chemiluminescencji w maksimum od stężenia meloksykamu, z granicą oznaczalności 0.015 µg/mL. Określono tolerancję na obecność substancji obcych i rozpuszczalników organicznych oraz przeprowadzono oznaczanie meloksykamu w środkach farmaceutycznych.



Zmienność rozkładu pierwiastków głównych i śladowych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wierzchnich warstwach gleb leśnych

Agnieszka Sołtys, Sabina Dołęgowska, Dariusz Wideł

*Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce.
e-mail: agnieszkasoltys97@o2.pl*

W strefie klimatu umiarkowanego najbardziej zewnętrzną warstwę gleb leśnych tworzy poziom organiczny (O). Składa się on z podpoziomów genetycznych, wśród których na szczególną uwagę zasługuje podpoziom detrytyczno-epihumusowy (Ofh). Struktura tego podpoziomu, przypominająca splecione włókna tytoniu, sprawia, że może być „naturalną gąbką” w odniesieniu do pierwiastków śladowych, takich jak Cd, Hg, Pb, Zn oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). W celu zweryfikowania tej hipotezy z 5 obszarów leśnych, położonych w okolicy Kielc, pobrano 130 próbek gleb, odpowiednio z podpoziomu Ofh, a także leżących poniżej, poziomu humusowego-A i poziomu humusowo-eluwialnego-AE. W pobranych próbkach oznaczono: pH, przewodność elektrolityczną (EC), zawartość glebowej materii organicznej (SOM), C, N, pojemność wymiany kationowej (CEC), a także Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Pb, S, Ti, Zn i 16 WWA. Otrzymane wyniki potwierdzają, że podpoziom-Ofh cechuje się od 2 do 4 razy wyższymi stężeniami Cd, Hg, Zn, w porównaniu do poziomów podścielających (Cd – Ofh/A/AE 1,38/0,839/0,255; Hg – Ofh/A/AE 0,203/0,187/0,055; Zn – Ofh/A/AE 146/90,0/43,3 mg/kg). Takiej zależności nie obserwuje się dla Pb, który dominuje w poziomie A (Ofh/A/AE 60,7/112/41,4 mg/kg). Najwyższe średnie stężenia sumy WWA ($\mu\text{g}/\text{kg}$) (Ofh/A/AE 1547/1103/109) i zawartości SOM (%) (Ofh/A/AE 58/21/4) zaobserwowano w podpoziomie Ofh. Procentowy udział związków 3-, 4-, 5- i 6-pierścieniowych w całkowitej ilości WWA różnił się w zależności od badanego (pod)poziomu glebowego. Najwyższy procentowy udział związków 6-pierścieniowych wykazywał podpoziom Ofh, w poziomie A dominowały związki 4- i 5-pierścieniowe, natomiast w poziomie AE dominowały związki 3-pierścieniowe. Sugeruje to różne mechanizmy związane z retencją WWA w wybranych (pod)podpoziomach. Niniejsze badania ujawniły luki w wiedzy na temat mechanizmów akumulacji szczególnie WWA w (pod)poziomach glebowych. Zrozumienie tej dynamiki ma kluczowe znaczenie dla ocen skażenia środowiska. Uzyskane wyniki mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań nad możliwością wykorzystania podpoziomu-Ofh jako geoindykatora jakości gleby względem wybranych pierwiastków i WWA.

1. S. Dołęgowska, A. Sołtys, K. Krzciuk, D. Wideł. Environ. Rev. 2023, 31(3), 360-375.



Analiza zawartości biodostępnego krzemu w produktach komercyjnych opartych na ziemi okrzemkowej

Radosław Pankiewicz¹, Beata Messyasz², Bogusława Łęska¹, Katarzyna Pokajewicz³,
Ibtissem ben Hammouda³, Piotr Wieczorek³

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań

³Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole.
e-mail: radpan@amu.edu.pl.

Na całym świecie rośnie znaczenie krzemu w produkcji roślinnej. Choć nie jest zaliczany do grupy niezbędnych makro- i mikroelementów, jego niedobór u roślin prowadzi do zaburzeń wzrostu, rozwoju i reprodukcji oraz zwiększa wrażliwość na substancje toksyczne, patogeny i szkodniki. Krzem może być dostarczany roślinom m.in. poprzez korzenie, wzmacniając ściany komórkowe i tworząc naturalną barierę przed czynnikami chorobotwórczymi oraz niesprzyjającymi warunkami pogodowymi, takimi jak susza. W związku z tym, ziemia okrzemkowa jest coraz częściej wykorzystywana w uprawach sadowniczych i warzywniczych, gdzie jej pozytywny wpływ jest szczególnie widoczny w warunkach stresu abiotycznego, np. niedoboru wody. Ziemia okrzemkowa znajduje także zastosowanie w preparatach przeciw pasożytniczych dla drobiu oraz jako suplement diety dla ludzi.

Celem badań było jakościowe i ilościowe określenie wpływu nawożenia przyswajalnymi formami krzemu na rozwój roślin. Przeprowadzono analizę mikroskopową, analizę składu oraz właściwości dostępnych handlowo preparatów zawierających ziemię okrzemkową, w tym stymulatorów wzrostu, preparatów przeciw pasożytniczych i suplementów diety dla ludzi. Ustalono, że analizowane produkty znacząco różnią się składem pierwiastkowym, zawartością biodostępnych form krzemu oraz zawartością okrzemek.

Podziękowanie: Badania wykonane w ramach grantu NCN OPUS 2021/41/B/NZ9/02584 pt. „Okrzemki epifityczne porastające makroglony słodkowodne jako źródło krzemu przyswajalnego dla roślin”



Badanie specjacji żelaza w osadach polodowcowych

Wiktoria Zawrzykraj, Przemysław Niedzielski

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: wikzaw@st.amu.edu.pl*

Arktyka jest regionem o niezwykle unikalnych ekosystemach, które z powodu specyficznych warunków klimatycznych i geologicznych stanowią wyjątkowe miejsce badań procesów geochemicznych. Svalbard, jest miejscem szczególnie interesującym dla badaczy ze względu na swoją wrażliwość na zmiany klimatyczne. Dolina Ebby charakteryzuje się różnorodnością geologiczną, w tym obecnością osadów polodowcowych i zróżnicowanymi warunkami geochemicznymi, co czyni ją idealnym miejscem do badań procesów polodowcowych^[1].

Żelazo jako jeden z najobficiej występujących w skorupie ziemskiej pierwiastków jest kluczowym składnikiem wielu minerałów i odgrywa istotną rolę w środowisku naturalnym. W glebie i osadach żelazo występuje w różnych formach chemicznych, które różnią się stopniem utlenienia, rozpuszczalnością oraz dostępnością biologiczną^[2].

Analiza specjacyjna żelaza, czyli identyfikacja i ilościowe określenie różnych form danego pierwiastka, jest kluczowa dla zrozumienia mobilności, biodostępności oraz reaktywności w procesach biogeochemicznych. Badania specjacji żelaza stanowią wyzwanie analityczne, ze względu na dynamiczne przekształcenia między różnymi formami żelaza oraz brak szybkich metod ich jednoczesnego oznaczania^[3].

W niniejszym wystąpieniu przedstawione zostaną wyniki badań obecności żelaza(II) i żelaza(III) w osadach polodowcowych Doliny Ebby. Próbkę zostały zebrane z dwóch obszarów doliny charakteryzujących się różnymi warunkami geochemicznymi.

1. A. Mizgajski, Pol. Polar Res. 1989, 10, 3, 443-456
2. Sánchez, M. ; Sabio, L. ; Gálvez, N. ; Capdevila, M. ; Dominguez-Vera J.; IUBMB Life, 69 (6) 2017, 382-388
3. Proch J.; Niedzielski P.; Talanta 2021, 231, 122403



Sensor potencjometryczny do bezpośredniego pomiaru zawartości jonów w glebie

Nikoła Lenar, Robert Piech, Beata Paczosa-Bator

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH

W niniejszej pracy przedstawiona została nowa konstrukcja elektrody jonoselektywnej, otrzymana poprzez nałożenie dwóch identycznych membran po obu stronach korpusu elektrody. W tym celu skonstruowano nową elektrodę dyskową, składającą się z dwóch dysków z węgla szklistego umieszczonych naprzeciw siebie. Nowa konstrukcja jest uniwersalna i może być pokryta różnymi jonoselektywnymi membranami polimerowymi w zależności od analizowanych jonów. W ramach przeprowadzonych badań ocenie poddano dwie membrany na bazie polichlorku winylu: membranę selektywną względem jonów potasowych i wodorowych.

Badania wykazały, że obecność dodatkowej membrany w konstrukcji czujnika pozwoliła na poprawę właściwości elektrycznych elektrod. Uzyskane wyniki sugerują, że proces transdukcji jon-elektron przebiega efektywniej w elektrodzie z dwoma membranami, w porównaniu z konstrukcją typu *coated-disc*, z jedną membraną jonoselektywną. W przypadku elektrod planarnych zaobserwowano większą pojemność elektryczną i mniejszą rezystancję, co wynika z wyższej efektywności procesów przenoszenia ładunku. W rezultacie, w przypadku obu badanych membran, właściwości analityczne elektrody planarnej okazały się lepsze w porównaniu do klasycznej elektrody dyskowej. W przypadku czujników planarnych selektywnych na jony potasowe i wodorowe zaobserwowano szerszy zakres liniowy, zwiększoną stabilność potencjału i krótszy czas odpowiedzi. Odpowiedź potencjometryczna elektrod planarnych jest bardziej powtarzalna, odwracalna i stabilniejsza w porównaniu do odpowiedzi potencjometrycznej elektrody dyskowej z jedną membraną.

Nowa konstrukcja czujników potencjometrycznych jest szczególnie przydatna do pomiarów *in-situ* w próbkach środowiskowych. Zaproponowana konstrukcja z dwiema membranami na bocznej powierzchni czujnika jest trwalsza i bardziej odporna na warunki pomiarowe w porównaniu z elektrodą dyskową. Ponadto ostry koniec korpusu elektrody ułatwia umieszczenie elektrody w próbce.

Dzięki zastosowaniu nowej konstrukcji czujnika, możliwe jest uzyskanie bardziej precyzyjnego i trwalszego narzędzia analitycznego w porównaniu do elektrody typu *coated-disc*, bez konieczności stosowania jakichkolwiek dodatkowych materiałów, takich jak warstwy czy dodatki do membrany.

Finansowanie: Ten projekt badawczy był wspierany w ramach programu „Inicjatywa doskonałości – uczelnia badawcza” na AGH.



Wpływ mikroplastiku na aktywność enzymatyczną ureazy glebowej.

*Zofia Olech**, *Kinga Jarosz***, *Mateusz Stolarczyk***, *Krzysztof Zdybel**

**Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii*

***Uniwersytet Jagielloński, Wydział Geografii i Geologii*

Mikroplastik to polimery syntetyczne, które mają postać fragmentów, włókien, elipsoid, granulek, śrutu lub płatków o rozmiarach od 1 μm do 5 mm. Zanieczyszczenie środowiska naturalnego mikroplastikiem jest antropogenicznym zagrożeniem dla biosfery. Wykrywa się go w oceanach, rzekach i jeziorach, w żywności, atmosferze oraz glebie. Mikroplastik w glebie migruje w pionie i poziomie, przenoszony przez wiatr, wodę deszczową, zwierzęta glebowe, wzrost korzeni roślin, działalność rolniczą. Zaburza skład zbiorowisk glebowych, wzrost korzeni roślin, wpływa na aktywność enzymów glebowych.

W prezentowanym eksperymencie zbadano wpływ czterech wybranych rodzajów tworzyw sztucznych oraz tlenku tytanu(IV) - dodatku stosowanego dla nadania koloru, na aktywność ureazy glebowej. Do badań wybrano najpopularniejsze tworzywa sztuczne: polistyren (PS), polipropylen (PP), politereftalan etylu (PET) i polichlorek winylu (PCV) świeże i postarzone. Starzenie przeprowadzono w cyklach zgodnych z protokołem dla starzenia w warunkach środowiskowych (ASTM G-154) przez 500 godzin w komorze przyspieszonego starzenia. Urządzenie odtwarza szkody powodowane przez światło słoneczne, deszcz i rosę.

W badaniu zastosowano próbki gleby bielcowej z boru świerkowego w miejscowości Rudy-Rysie w województwie małopolskim (powiat brzeski, gmina Szczurowa) dwojakiego rodzaju: mokrej tzn. bez żadnej obróbki oraz glebę suchą badaną po wysuszeniu w temperaturze 35°C przez 48 godzin. Oba rodzaje gleby przesiano przez sito 2mm. Glebę zmieszano z mikroplastikiem o rozmiarach 2x2 mm oraz tlenkiem tytanu (IV) (1% masowy) i inkubowano 60 dni. Dla każdej próbki wykonano trzy pomiary zawartości amoniaku, wydzielonego z dodanego mocznika pod wpływem ureazy glebowej, zmodyfikowaną metodą Berthelota z użyciem dichlorocyjanouranu (Kandeler, Gerber, 1988).

Ureaza glebowa w glebie suchej wykazuje dużo większą aktywność od ureazy znajdującej się w glebie wilgotnej. Związane jest to z tym, że gleba suszona była w temperaturze 36°C, a optimum temperatury, przy którym ureaza wykazuje maksimum aktywności przypada na około 37°C (Samborska i Stępniewska, 2000). W przypadku gleby suchej dodatek polistyrenu powoduje inhibicję rozkładu mocznika do amoniaku. Postarzany polistyren dodatkowo zwiększa inhibicję. Wpływa on niekorzystnie na bakterie glebowe wytwarzające ureazę hamując ich rozwój. Gleba z dodatkiem polipropylenu i polichloroku winylu, zarówno świeżego jak i postarzanego, zwiększała aktywność ureazy. Dodatek PCV i PP sprzyja rozmnażaniu się bakterii z rodziny *Burkholderiaceae*, które odpowiadają za wytwarzanie ureazy (Fei i in, 2020). Natomiast gleby potraktowane zarówno politereftalanem etylenu jak i tlenkiem tytanu(IV) nie wpływały w istotny sposób na aktywność ureazy glebowej. W przypadku gleby zwilżonej dodatek zarówno każdego z badanych tworzyw sztucznych jak i tlenku tytanu(IV) powoduje wzrost aktywności enzymu.

Wpływ mikroplastiku na aktywność ureazy glebowej wykazuje dużą zmienność. Trudno jest określić, w jaki sposób dodatek mikroplastiku modyfikuje enzymy zewnątrzkomórkowe wytwarzane przez mikroorganizmy, w tym też aktywność ureazy glebowej. Mikroplastik ze względu na złożoną strukturę chemiczną oraz dużą powierzchnię właściwą może ulegać w glebie adsorpcji, desorpcji a także może pełnić rolę mediów transportowych lub nośników. Adsorbuje on między innymi metale ciężkie takie jak: ołów, miedź, chrom, kadm, cynk czy kobalt. W połączeniu z tymi metalami mikroplastik zmienia aktywność ureazy glebowej (Wang i in, 2022). Mikroplastik istotnie wpływa również na strukturę gleby, zmieniając jej porowatość. Biorąc pod uwagę globalne i rosnące rozprzestrzenienie tego zanieczyszczenia oraz rolę aktywności ureazy w cyklu obiegu azotu zagadnienie to wymaga dalszych badań.

1. Kandeler, E. and Gerber, H. (1988) Short-Term Assay of Soil Urease Activity Using Colorimetric Determination of Ammonium. *Biology and Fertility of Soils*, 6, 68. <https://doi.org/10.1007/BF00257924>
2. Z Stępniewska, Samborska A. (1999) Aktywność ureazy w wybranych glebach Polski. *Acta Agrophysica*, 22, 219.
3. Fei Y., Huang S., Zhang H., Tong Y., Wen D., Xia X., Wang H., Luo Y., Barcelo D. (2020) Response of soil enzyme activities and bacterial communities to the accumulation of microplastics in an acid cropped soil. *Sci. Total Environment*, 707, 135634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135634>
4. Wang L., Cheng W-Ch., Xue Z-F., Hu W. (2022) Effects of the Urease Concentration and Calcium Source on Enzyme-Induced Carbonate Precipitation for Lead Remediation. *Front. Chem.*, 10 <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.892090>



Wykorzystanie rzęsy drobnej (*Lemna minor L.*) do oczyszczania wody z wybranych jonów metali ciężkich.

Mirosława Kot, Urszula Sibik, Paweł Miśkowiec, Zofia Olech

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Środowiska, Kraków

Alternatywą dla chemicznych i mechanicznych metod oczyszczania wody są metody naturalne. Metody te wykorzystują między innymi procesy fitoremediacji, czyli zdolności niektórych roślin do gromadzenia dużych ilości metali ciężkich w swoich tkankach bez niekorzystnych zmian w funkcjonowaniu rośliny. Fitoremediacja najczęściej dotyczy oczyszczania gleb oraz wód z jonów metali ciężkich m.in. kadmu, cynku, niklu oraz ołowiu. Niektóre z roślin akumulujących nazywane są hiperakumulatorami. Zgodnie z definicją hiperakumulatora, akumulacja musi przekraczać $100 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ dla Se, Cd i Tl, $300 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ - Cu, Co, Cr; $1000 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ Ni i Pb; $3000 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ - Zn oraz $10000 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ dla Mn, w suchej masie rośliny [1]. Znanymi hiperakumulatorami są **np. rzodkiewka Hallera (*Arabidopsis Halleri*)** w stosunku do Cd, Zn i Pb, smagliczka pagórkowa (*Alyssum montanum*) w stosunku Ni i Cd.

Właściwości akumulujące przejawia także rzęsa drobna (*Lemna minor L.*), popularna w Polsce roślina wodna. Zbadano zdolność rzęsy drobnej do akumulacji jonów Cd(II), Pb(II) i Ni(II). Przeprowadzono 24 h inkubację rzęsy w roztworach zawierających ww jony o stężeniach $5,0 \text{ mg/dm}^3$, $2,5 \text{ mg/dm}^3$ i $1,0 \text{ mg/dm}^3$. Inkubowano rzęsę zarówno w roztworach zawierających jony poszczególnych metali, jak i w roztworach zawierających trzy rodzaje jonów. Przy użyciu metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) zmierzono zawartość jonów metali w roztworach przed i po inkubacji z rzęsą. Obliczono współczynnik biokoncentracji (BCF) definiowany jako stosunek stężenia metalu w roślinie (w przeliczeniu na suchą masę rośliny) do stężenia metalu w wodzie.

Badania wykazały, iż rzęsa drobna akumuluje testowane jony, w najwyższym stopniu jony Pb(II) i Cd(II) - dla stężeń $2,5$ i $1,0 \text{ mg/dm}^3$ po 24 h inkubacji stężenie w roztworze spada do 0. Jony Ni(II) są słabiej akumulowane: dla stężenia $5,0 \text{ mg/dm}^3$ ubytek wynosił 18%, dla $2,5 \text{ mg/dm}^3$ – 40% a dla $1,0 \text{ mg/dm}^3$ – 85%. Rezultaty pozwalają zakwalifikować rzęsę drobną do grupy hiperakumulatorów w odniesieniu do Cd(II) i Pb(II). Dla Cd(II) uzyskano wynik 3200 mg/kg s.m. , dla Pb(II) 4000 mg/kg s.m. , przy wartościach granicznych wynoszących odpowiednio 300 mg./kg s.m. i 3000 mg/kg s.m.

Badania akumulacji z mieszanin jonów wskazują na selektywną akumulację: jony Pb(II) we wszystkich zastosowanych stężeniach są akumulowane w 100%, podczas gdy pozostałe jony na poziomie od 30-60%. Najwyższy współczynnik BCF uzyskano dla Pb(II): 840, 360 dla Cd(II) oraz 70 dla Ni(II).

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość wykorzystania rzęsy drobnej do oczyszczania wód powierzchniowych zwłaszcza z jonów Pb(II). Ograniczeniem jest fakt, iż roślina utrzymuje się tylko na powierzchni wody, więc ilość użytej rośliny ograniczona jest powierzchnią zbiornika.

1. Van Der Ent A., Baker A. J. M., Reeves R. D., Pollard A. J., & Schat H. 2013. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. *Plant Soil*, 362, 319–334.



Porównanie składu lotnych związków organicznych w różach ogrodowych uznanych za odmiany zapachowe i nie zapachowe

Rafał Wawrzyniak, Katarzyna Wlazły

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: rafwawrz@amu.edu.pl*

Zapach kwiatów jest jedną z najważniejszych cech krzewów ozdobnych, który uwarunkowany jest zawartością lotnych związków organicznych (LZO). W pracy przedstawiono wyniki analizy składu LZO w sześciu wybranych gatunkach róż ogrodowych. Do badań wybrano pięć odmian róż uznawanych za pachnące: Parole, Wielka Księżna Luiza, Carmen Würth, Gartenprinzessin Marie José, Winter Sun oraz jedną odmianę uznawaną za niepachnącą Cherry Lady. Materiał badawczy zostały zebrany w lokalnej szkółce róż RosaĆwik. Zbioru materiału roślinnego do badań dokonano na przełomie maja i czerwca w godzinach porannych, tak aby kwiaty były zamknięte i pokryte rosą.

Badania obejmowały analizę LZO zawartych w płatkach i pręcikach kwiatów za pomocą mikroekstrakcji do fazy stałej z fazy nadpowierzchniowej (HS-SPME) oraz analizę składu LZO w olejkach otrzymanych w wyniku hydrodestylacji płatków róż przeprowadzonej za pomocą aparatu według Derynga.

Stwierdzono, że odmiany „zapachowe” róż zawierają większe ilości lotnych związków organicznych (LZO) niż odmiany „nie zapachowe”. W odmianach „zapachowych” w składzie oznaczonych związków dominują związki z grupy alkanów, alkenów, alkoholi, ketonów, estrów, terpenów i terpenoidów. Natomiast w odmianach „nie zapachowych” dominują związki należące do alkanów i alkenów. Na podstawie analizy HS-SPME wykazano, że pręciki charakteryzują się bogatszym składem związków (oznaczono 77 związków), niż płatki (oznaczono 69 związków).

Porównując skład LZO oznaczony techniką HS-SPME ze składem związków obecnych w hydrodestylacie stwierdzono, że podczas procesu hydrodestylacji niektóre związki są nietrwałe termicznie i ulegają rozkładowi z wytworzeniem nowych związków nieobecnych w badanym materiale roślinnym tzw. „artefaktów”. Dochodzi również do utraty związków niskocząsteczkowych, które ulatniają się z układu ze względu na wysoką temperaturę procesu hydrodestylacji. Z drugiej strony hydrodestylacja zapewnia bardzo dobrą izolację związków wysokocząsteczkowych, które dominują w składzie LZO obecnych w płatkach róż.



Analiza porównawcza lotnych związków obecnych w wybranych odmianach *Brassica napus L.*

Rafał Wawrzyniak, Grzegorz Andruchów

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: rafwawrz@amu.edu.pl

Rzepak jest najważniejszą rośliną oleistą uprawianą w Polsce. Uprawa skupia się głównie na formie ozimej, czyli roślinie dwuletniej, która potrzebuje okresu niskich temperatur występujących w okresie zimowym. W latach 50 XX wieku powierzchnia uprawy rzepaku stanowiła jedynie 100 tys. hektarów, natomiast w 2022 roku już 1,080 mln hektarów.

Wśród odmian rzepaku wyróżnić można dwie grupy: rzepak populacyjny (liniowy) oraz rzepak mieszańcowy (hybrydowy). Odmiany populacyjne uzyskujemy za pomocą naturalnych „klasycznych” metod hodowlanych, takich jak selekcja, krzyżowanie czy rozmnażanie. Odmiany mieszańcowe (hybrydowe) to specjalnie hodowlane formy rodzicielskie, które otrzymuje się na skutek modyfikacji genetycznej. Rośliny tworzy się przez skrzyżowanie dwóch odmian różnych gatunków, często o bardzo odległym pokrewieństwie, tzw. linii rodzicielskich.

Lotne związki organiczne odgrywają ważną rolę w wabieniu owadów zapylających. Dlatego przeprowadzono analizę związków lotnych obecnych w kwiatostanach trzynastu odmian *Brassica napus L.*. Badano cztery odmiany populacyjne (Kepler, Mandrila, Onca, Butterfly) i dziewięć odmian hybrydowych (LG Aviron, Umberto, Adelmo, LG Auckland, DK Excited, Dominator, LG Aphrodite, DK Expectation, Ernesto).

Próbki badanych odmian zostały zebrane na obszarze województwa opolskiego w fazie kwitnienia, gdy kwiaty wydzielają największą ilość lotnych związków organicznych (LZO). Otrzymane wyniki składu lotnych związków odniesiono do badań dotyczących zapylania rzepaku przez pszczołę miodną. Związki z kwiatostanów izolowano metodą hydrodestylacji w aparacie według Derynga. Otrzymane olejki w hydrodestylacji analizowano za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Oznaczono również skład lotnych związków obecnych w kwiatostanach wybranych odmian *Brassica napus L.* techniką mikroekstrakcji do fazy stałej analizując fazę nadpowierzchniową. Badania te pozwoliły na ustalenie jaka grupa związków nie została oznaczona w procesie hydrodestylacji ze względu na ich niskie temperatury wrzenia oraz czy podczas procesu hydrodestylacji nie dochodzi do powstania nowych związków nie obecnych w badanym materiale roślinnym tzw. „artefaktów”.

Stwierdzono, że odmiany rzepaku posiadają niewielką ilość substancji zapachowych, które przyciągają owady zapylające, w tym pszczołę miodną. W wyniku tego pszczoły niechętnie zapylają rzepak, który w dużej mierze zapylany jest przez wiatr. Odmiany populacyjne mają nieznacznie wyższą zawartość LZO wabiących owady niż odmiany hybrydowe. Niektóre odmiany hybrydowe, takie jak Dominator dorównują odmianom populacyjnym pod względem zawartości związków wabiących. Dzięki temu te odmiany mają większą szansę na zapylanie przez pszczołę.



Ozonowanie w obecności jonów halogenowych- jak można podnieść efektywność procesu?

Lilla Fijołek, Jacek Nawrocki, Łukasz Wolski, Marcin Frankowski, Joanna Świetlik

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Zakład Analityki Chemicznej i Środowiskowej,
e-mail: lilla@amu.edu.pl*

Jedną z technik stosowaną do degradacji organicznych zanieczyszczeń w procesie oczyszczania wód/ścieków jest ozonowanie. Pomimo wielu lat badań mechanizm ozonowania nadal pozostaje tematem dyskusji. W procesie tym istotną rolę odgrywają produkty rozpadu cząsteczki ozonu - reaktywne formy tlenu, w tym rodniki hydroksylowe, którym przypisuje się wysoki stopień mineralizacji zanieczyszczeń. Większość badań podstawowych mających na celu poznanie mechanizmu procesu prowadzi się na wodach demineralizowanych, tymczasem wody środowiskowe zawierają szereg związków mogących wpływać na efektywność procesu ozonowania. Jednymi z nich są jony halogenów. Chlorki i bromki reagują z rodnikami hydroksylowymi, przez co znacznie obniżają efektywność procesu ozonowania. Jednak, mimo, że zawartość jonów bromkowych w wodach jest znacznie niższa, to ich wpływ na proces ozonowania jest znacznie silniejszy. Działanie jonów halogenowych na proces ozonowania jest szczególnie istotne w niskim pH, charakterystycznym np. dla wód ściekowych, których efektywność oczyszczania od lat jest dużym wyzwaniem.

Wydajność procesów ozonowania w obecności jonów halogenowych można jednak zwiększyć. Wykazaliśmy, że w obecności 3,3mmol/L jonów chlorkowych proces ozonowania kwasu benzoesowego i nitrobenzenu jest całkowicie hamowany [1]. Jednak wprowadzenie do takiego roztworu jonów fosforanowych(V) przyczynia się do wzrostu efektywności procesu [1]. Podobne rezultaty otrzymaliśmy dla bromków. W tym wypadku już 15μmol/L jonów bromkowych prawie całkowicie hamuje efektywność procesu ozonowania, którą można podnieść przez zastosowanie zarówno jonów fosforanowych(V), jak i siarczanowych(VI) [2]. Wykazaliśmy także, że rozpuszczone w wodzie jony fosforanowe(V) mogą być skutecznie zastąpione przez heterogeniczny katalizator w postaci $CePO_4$, a naniesienie go na tlenek ceru dodatkowo podniosło efektywność katalityczną [3].

W prezentacji pokazane zostaną najważniejsze z osiągnięć podnoszenia efektywności procesu ozonowania w obecności jonów halogenowych.

1. L. Fijołek, J. Nawrocki, Chemosphere, 2018, 212, 802
2. L. Fijołek, J. Świetlik, M. Frankowski, Molecules, 2021, 26,2701
3. L. Fijołek, L. Wolski, Scientific Reports, 2022 12, 9043



Zagospodarowania odpadowego N_2O jako utleniacza w procesie jednoetapowego utleniania propanu do propenu i tlenku propylenu

Agnieszka Held¹, Karolina A. Tarach², Jolanta Kowalska-Kuś¹, Krystyna Nowińska¹,
Kinga Góra-Marek²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
e-mail: awaclaw@amu.edu.pl

²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Podtlenek azotu, odpadowy produkt uboczny generowany w wielu procesach przemysłowych, takich jak produkcja kwasu adypinowego i kwasu azotowego, okazał się być doskonałym utleniaczem do przeprowadzania niektórych trudnych procesów utleniania. Sukces w opracowaniu nowej metody produkcji fenolu z wykorzystaniem N_2O otworzył nową perspektywę dla innych złożonych procesów utleniania. W prezentowanych badaniach podjęto próbę opracowania jednoetapowej, ekologicznej metody jednoczesnej produkcji propenu oraz tlenku propylenu z propanu, z wykorzystaniem odpadowego tlenku azotu(I). Zastosowanie techniki *operando* DRS UV-Vis wraz z analizą 2D COS pozwoliło wskazać obecność różnych form wanadu osadzonych na powierzchni matryc krzemionkowych o różnej strukturze i porowatości (SiO_2 , SBA-15, MCF) oraz określić ich rolę w procesie utleniania propanu w obecności N_2O i O_2 . Wykazano, że oligomeryczne formy wanadu odgrywają dominującą rolę w tworzeniu propenu, podczas gdy układy monomeryczne uczestniczą głównie w dalszej transformacji propenu do tlenku propenu. Ponadto zidentyfikowano aglomeracyjne formy wanadu jako centra odpowiedzialne za proces całkowitego utleniania. Badania spektroskopowe pozwoliły również na ocenę roli utleniacza (N_2O lub O_2) w procesie utleniania propanu. Wykazano, że N_2O odgrywa kluczową rolę w reakcji epoksydacji utworzonego propenu, podczas gdy rola tlenu cząsteczkowego sprowadza się do reutlenienia zredukowanych form wanadu.

W oparciu o wyniki katalityczne uzyskane w badaniach *operando*, zaproponowano możliwą ścieżkę reakcji prowadzącą do koprodukcji propenu i tlenku propylenu w jednym etapie utleniania propanu. Nasze odkrycia stanowią potencjalne rozwiązanie wyzwania związanego z bezpośrednią konwersją propanu w cenne produkty przy jednoczesnym wykorzystaniu odpadowego podtlenku azotu.

Podziękowanie: Praca została zrealizowana przy wsparciu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 24+LAP nr 2022/47/I/ST4/00607.



Jakości powietrza wewnętrznego w placówkach opieki nad osobami starszymi

Natalia Jatkowska¹, Karolina Budnarowska¹, Laura Olszewska¹, Małgorzata Rutkowska¹,
Mariusz Marc'1, Bożen Zabiegała¹

¹*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk,
e-mail: natalia.jatkowska@pg.edu.pl*

Większość badań powietrza ukierunkowana jest na analizę zanieczyszczeń emitowanych do środowiska zewnętrznego. Jednak, biorąc pod uwagę fakt, że człowiek znaczną ilość czasu spędza w pomieszczeniach zamkniętych, monitorowanie jakości powietrza wewnętrznego jest również bardzo istotne.

Związki chemiczne obecne w powietrzu wewnętrznym mogą oddziaływać negatywnie na organizm człowieka. Grupą szczególnie narażoną są osoby starsze i schorowane, ze względu na osłabienie funkcjonowania układu immunologicznego. Dlatego też, zapewnienie odpowiedniej jakości i czystości powietrza w placówkach opieki jest niezmiernie ważne.

Zanieczyszczeniami identyfikowanymi najczęściej w próbkach powietrza wewnętrznego są lotne związki organiczne, takie jak: toluen, acetaldehyd, formaldehyd, czy benzen. Źródłami ich emisji mogą być między innymi materiały budowlane takie jak: farby, lakiery, kleje oraz wykładziny podłogowe. Innymi zanieczyszczeniami obecnymi w powietrzu wewnętrznym są pyły zawieszane, ditlenek węgla a także zanieczyszczenia mikrobiologiczne występujące w postaci bioaerozoli [1,2].

Celem przeprowadzonych badań było określenie stężenia tlenu węgla(IV), lotnych związków organicznych oraz zanieczyszczeń mikroorganizmicznych w próbkach pobranych w wybranych placówkach opieki nad osobami starszymi. Próbki powietrza analizowane były z wykorzystaniem przenośnych dedykowanych urządzeń pomiarowych, podczas wykonywania typowych aktywności pensjonariuszy.

Podziękowanie: Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2021/43/B/NZ7/02299 numer projektu UMO-2021/43/B/NZ7/02299

1. B. Kozielska, A. Mainka, M. Żak, D. Kaleta, Built Environ. 2020, 177, 106914
2. E. Brągoszewska, I. Biedroń, Int J Environ Res Public Health, 2018, 15, 2604





Zastosowanie wieloskładnikowej zintegrowanej metody kalibracyjnej w badaniach pochodzenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Sławomir Maślanka, Joanna Orzeł, Paweł Świt

*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią grupę ponad 10 tysięcy związków organicznych. WWA są szeroko rozpowszechnione i uważane za zanieczyszczenia środowiska, żywności, powietrza, wody i gleb. Biorąc pod uwagę aspekty środowiskowe oraz zdrowie i życie zwierząt, a w szczególności ludzi, bardzo ważne jest stosowanie metod pozwalających na oznaczanie WWA z większą dokładnością. Szczególna sytuacja występuje, gdy związki te powstają w wyniku spalania materiałów naturalnych i różnych tworzyw sztucznych, co jest powszechne we współczesnym świecie. Celem badań było określenie pochodzenia WWA w różnych miejscach w zurbanizowanym i uprzemysłowionym regionie Katowic, bazując na wynikach o zwiększonej wiarygodności. W przeprowadzonych badaniach skupiono się na 16 związkach z grupy WWA wskazanych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA) jako priorytetowych zanieczyszczeń, które należy oznaczać. W badaniach opracowano metodę przygotowania próbek (powietrza, wody, gleby, kurzu, śniegu) oraz opracowało i zwalidowano stosowaną technikę analityczną, jaką była wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) z detekcją fluorescencyjną (FLD). Podstawowa wersja zintegrowanej metody kalibracyjnej (ICM) została zaadaptowana do analizy wieloskładnikowej. Bazując na trzech roztworach kalibracyjnych, składających się z próbki, wzorca wszystkich analizowanych substancji i rozcieńczalnika, w obrębie każdego analitu zbudowano dwa wykresy kalibracyjne (zgodnie z metodą kalibracji zewnętrznej oraz zgodnie z metodą dodatków wzorca). Na tej podstawie wyznaczono oszacowania wyniku analitycznego poprzez interpolację i ekstrapolację. Oszacowanie ekstrapolacyjne pozwoliło na skompensowanie interferencji proporcjonalnych (multiplikatywnych) związanych z koelucją innych substancji w trakcie rozdziału chromatograficznego. W ten sposób wyznaczono wyniki o zwiększonej dokładności. Dla wszystkich rodzajów próbek naturalnych wyznaczono stężenia, które umożliwiły obliczenie odpowiednich wskaźników diagnostycznych, określających źródła pochodzenia WWA bazując na pochodzeniu naturalnym albo sztucznym, ale również określając dokładniej takie pochodzenie (m.in. spalanie paliwa, śmieci, traw). Otrzymane wyniki były zgodne z analizą głównych składowych (PCA). Opracowana metoda okazała się przyjazna dla środowiska oraz zgodna z zasadami zielonej chemii analitycznej (analiza z wykorzystaniem AGREE - Analytical GREENness Metric Approach). Ponadto wykazała wysoki stopień użyteczności analitycznej (RGB Additive Color Model to Analytical Method Evaluation).



Introduction of circular economy principle to liquid biofuel production and waste utilization

Edyta Strzelec, Grzegorz S. Jodłowski

AGH University of Krakow, Faculty of Energy and Fuels, e-mail: strzelec@agh.edu.pl

The modern global economy faces a pressing challenge: balancing economic growth with environmental sustainability. Traditional linear economic models, which follow a “take-make-dispose” approach, have led to significant resource depletion and environmental degradation. In response, the concept of the circular economy has emerged as a transformative model aimed at redesigning production and consumption systems to minimize waste and make the most of resources. This approach emphasizes the importance of maintaining the value of products, materials, and resources in the economy for as long as possible, thus creating a regenerative system.

Effective waste management is a critical component of the circular economy. By treating waste not as an end-product but as a resource, the circular economy aims to transform various types of waste into valuable inputs for other processes. This approach not only reduces the environmental burden of waste disposal but also supports the creation of new products and industries. For instance, organic waste can be converted into bioenergy or compost, while industrial by-products can be repurposed into construction materials or chemical feedstocks.

Among the myriad waste streams generated by industrial processes, crude glycerol, a by-product of biodiesel production, stands out due to its abundance and potential for value addition. Traditionally considered a low-value by-product, crude glycerol can be transformed into valuable compounds through microbial fermentation. Various microorganisms have the ability to convert crude glycerol into biofuels, bioplastics, and other biochemicals, thereby turning a waste product into a significant resource [Fig.1]. This biotechnological approach not only enhances the sustainability of biodiesel production but also contributes to the broader goals of the circular economy by creating new value from waste.

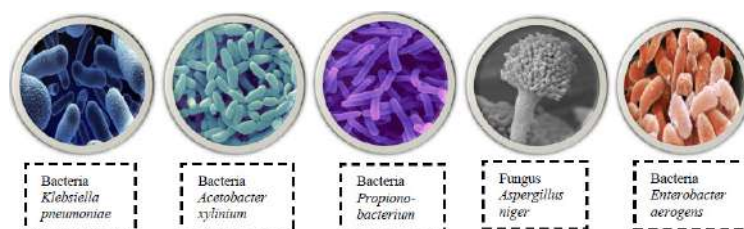


Fig. 1. Examples of microorganisms to produce useful chemicals.

Micro-organisms are quite pleasing to work with in terms of conducting reactions with biocatalysts, but their disadvantage is the high cost involved. In order to be used in fermentation reactions, pure cultures of a given category of strains are used. Therefore, researchers are still seeking a good solution in regard to the use of bacteria, fungi or yeast in reactions of chemical transformations on an industrial scale.

Acknowledgement: This paper was prepared with the financial support of AGH-UST Statutory Research, No. 11.11.210.373

1. Johnson, D. T., & Taconi, K. A. (2007). The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 26(4), 338-348.
2. Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N. M., & Hultink, E. J. (2017). The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, 143, 757-768.
3. Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. World Bank Publications.
4. Yazdani, S. S., & Gonzalez, R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology*, 18(3), 213-219.



Analiza przebiegu procesu degradacji rur z polichloroku winylu stosowanych do dystrybucji wody pitnej

Marta Magnucka, Joanna Świetlik

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: marmag3@amu.edu.pl*

Polichlorek winylu (PVC) jest jednym z materiałów najczęściej stosowanych do dystrybucji wody pitnej. Powszechne zastosowanie PVC wynika z jego trwałości oraz niskich kosztów produkcji [1]. Niestety, materiały polimerowe w sieciach dystrybucyjnych ulegają procesom degradacji, co skutkuje ich zwiększoną awaryjnością i obniżeniem jakości transportowanej wody. Podczas procesu produkcyjnego do polimeru dodawane są różne substancje pomocnicze i wypełniacze, które nie są chemicznie związane z materiałem i mogą łatwo migrować do wody pitnej [2]. Efektem długotrwałego czasu przebywania rur PVC w sieci wodociągowej jest rosnący potencjał polimeru do uwalniania lotnych związków organicznych (LZO) do toni wodnej, co może przyczynić się do pogorszenia parametrów organoleptycznych wody [3]. Stały kontakt z wodą uzdatnioną sprzyja procesom degradacji zachodzącym zarówno na powierzchni materiału, jak i zmianom w strukturze chemicznej tworzywa [4, 5]. Czynnikiem intensyfikującym tempo degradacji jest obecność w wodzie pozostałości środków dezynfekcyjnych. W wyniku postępujących procesów starzenia i powstawania ubytków na powierzchni PVC, materiał ten jest również potencjalnym wtórnym źródłem cząstek mikro i/lub nanoplastiku, których obecność w wodzie wodociągowej podlega kontroli [6].

W niniejszej pracy przeprowadzono kompleksową analizę i identyfikację procesów zachodzących podczas starzenia rur wykonanych z polichloroku winylu oraz określono wpływ tych zjawisk na obniżenie jakości wody pitnej transportowanej rurami PVC. Analizy tworzywa przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) połączonej z mapowaniem EDS, analizy ATR-FTIR oraz pomiarów goniometrycznych (CA). Badania dotyczące zmian jakości wody przeprowadzono przy użyciu ekstrakcji do fazy stałej (SPE i SPME), chromatografii gazowej (GCxGC-ToF-MS) i technik spektrometrii mas (ICP-MS).

Uzyskane wyniki pozwoliły na analizę zachowania PVC w początkowych okresach eksploatacji, w tym zmian makro oraz mikroskopowych na powierzchni tworzywa, ocenę możliwości uwalniania związków organicznych i jonów metali oraz analizę zmian struktury polimeru pod wpływem czynników przyspieszających starzenie, a także określenie szybkości i przebiegu procesów starzenia materiału oraz poznanie ścieżki degradacji wiązań chemicznych w materiale w warunkach eksploatacyjnych.

1. P.V. Mercea, C. Losher, H. Benz et al., Polym. Test., 2021, 104, 107385.
2. C. Chen, L. Chen, Y. Yao et al., Environ. Sci. Technol., 2019, 53, 18, 10741-10752.
3. M.M. Shaikh, M. O. Mohd Hanafiah, A. Basheer, Processes, 2019, 7, 641.
4. A. Royaux, I. Fabre-Francke, N. Balcar et al., Polym. Degrad. Stab., 2017, 137, 109-121.
5. X. Ye, P. Wang, Y. Wu et al., Environ. Sci. Poll. Res., 2020, 27, 42082-4209.
6. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184, L 435/1, s. 1-6.



Oddziaływanie elektrowni jądrowej na środowisko

Alan Kreft

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, 80-233 Gdańsk,
ul. Gabriela Narutowicza 11/12,
e-mail: alan.kreft@icloud.com*

Od połowy ubiegłego wieku nastąpił dynamiczny rozwój energetyki jądrowej. W tym czasie postępową ewolucją reaktorów jądrowych na świecie, począwszy od I generacji do generacji III+, o zwiększonej ekonomice działania, która rozwija się w obecnych czasach. Przyszłość niesie nam generację IV, charakteryzującą się wysokim bezpieczeństwem i znaczną redukcją odpadów.

W związku z podjęciem decyzji o budowie pierwszej w Polsce Elektrowni Jądrowej o mocy elektrycznej do 3 750 MWe na obszarze gminy Choczewo, przeprowadzono badania o oddziaływaniu na środowisko naturalne. Najbardziej negatywny wpływ na środowisko będzie miała budowa infrastruktury. Zalicza się do tego, np. wylesienie (max. 5% zalesienia gminy Choczewo), utratę siedlisk czy zmianę warunków wodnych.

W okresie funkcjonowania elektrowni jądrowej z otwartym układem chłodzenia (tj. pobierającym wodę z Bałtyku), przewiduje się pojawienie smugi termicznej, która spowoduje regionalne oddziaływania o niskiej skali. Podobnie w przypadku ścieków chemicznych, zaobserwuje się nieistotny wpływ, pod warunkiem zastosowania dodatkowych środków łagodzących. Nie wykazano jednak, aby podczas eksploatacji elektrowni miało dochodzić do nadmiernego promieniowania jonizującego oraz znacznego wzrostu stężenia jakiegokolwiek z badanych izotopów promieniotwórczych. Oddziaływanie elektrowni jądrowej z reaktorem AP1000, w stanie eksploatacji na otoczenie, jest znikome, ponieważ dodatkowa roczna dawka skuteczna nie przekracza poziomu 1% dawki od naturalnego tła promieniowania jonizującego w Polsce (ok. 2,4 mSv/rok). Generowane przez elektrownię odpady promieniotwórcze w fazie stałej, składowane będą w magazynie buforowym. Odpady gazowe i ciekłe, w sposób kontrolowany i z zachowaniem norm, uwalnia się w określonych dawkach do środowiska. Szacowane oddziaływanie radiacyjne w otoczeniu elektrowni jądrowej, związane z przetwarzaniem i składowaniem odpadów promieniotwórczych oraz wypalonego paliwa jądrowego jest znikomo małe, ponieważ wynosi jedynie $1,66 \times 10^{-3}$ mSv/rok.

Najistotniejszym aspektem projektu, jakim jest budowa pierwszej w Polsce Elektrowni Jądrowej, jest redukcja emisji gazów cieplarnianych. Już w pierwszym roku działania przyczyni się do niewyemitowania od 12,6 do 13,4 mln ton CO₂, natomiast w całym cyklu funkcjonowania elektrownia pozwoli uniknąć emisji od 364 do 386 mln ton ditlenku węgla, co odpowiada 1 mld baryłek ropy naftowej.

1. Polskie Elektrownie Jądrowe sp. z o.o.: Raport o Oddziaływaniu na Środowisko przedsięwzięcia polegającego na budowie i eksploatacji pierwszej w Polsce Elektrowni Jądrowej o mocy elektrycznej do 3 750 MWe, na obszarze gmin: Choczewo lub Gniewino i Krokowa, maj, 2022r.



Identyfikacja związków chemicznych zawartych w kawie za pomocą serii widm NMR

Paulina Putko¹, Krzysztof Kazimierczuk¹

¹Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, Banacha 2C, 02-097 Warsaw, Poland,
e-mail: p.putko@cent.uw.edu.pl

Kawa jest jednym z najbardziej popularnych napojów na całym świecie. *Coffea arabica* (arabika) i *Coffea canephora* (robusta) są dwoma głównymi gatunkami kawy, które różnią się zarówno pod względem charakterystycznego smaku, aromatu jak i składu chemicznego. Chemia analityczna pozwala nam na odróżnienie obu gatunków. W analizie chemicznej kawy wykorzystuje się różnorodne techniki, w tym chromatografię gazową i cieczową, spektroskopię masową, spektroskopię w podczerwieni, a także spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Spektroskopia NMR umożliwia producentom i konsumentom identyfikację wysokiej jakości kawy oraz zapewnienie autentyczności produktów na podstawie charakterystycznych sygnałów rezonansu magnetycznego odpowiadających poszczególnym związkom chemicznym. Oba gatunki różnią się zawartością kofeiny, kwasów organicznych i innych związków, co prowadzi do unikalnego profilu chemicznego w widmach NMR dla każdego z nich¹. Ponadto każdy z nich posiada w widmie ¹H NMR charakterystyczny sygnał występujący przy ok. 3.14-3.16 ppm. W przypadku robusty jest to 16-O-metylokafestol (16-OMC), zaś markerem arabiki jest 16-O-metylokahweol (16-OMK)². Ze względu na niewielką różnicę przesunień chemicznych niezwykle trudne jest zidentyfikowanie małych ilości robusty w mieszance kawy zawierającej arabikę na podstawie widm ¹H NMR i odwrotnie. W związku z tym, ocena gatunku kawy na tej podstawie bywa kwestionowana.

Proponujemy wykonanie serii widm ¹H NMR ekstraktów kawy w chloroformie w zmiennej temperaturze od 25 do 45°C, która umożliwi obserwację kierunku przemieszczania się sygnałów poszczególnych związków chemicznych (tj. kofeina, 16-OMK, 16-OMC, katechol itd.). Eksperyment ten pozwala na wyznaczenie współczynników temperaturowych (TC), które mogą ułatwić ich identyfikację w innych próbkach kaw. Zauważyliśmy również, że możliwe jest rozróżnienie sygnałów pochodzących od 16-OMK i 16-OMC w mieszankach, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury przemieszczają się w przeciwnych kierunkach.

1. A.T. Toci et al., *Food Sci Biotechnol.* 2018, 27(1), 19-26
2. Y. Gunning et al., *Food chemistry* 2018, 248, 52-60



Nowe podejście do badania reakcji defluorowania leków za pomocą technik elektrochemicznych i spektrometrii mas

Olha Dushna, Andrzej Gawor, Ewa Bulska, Renata Bilewicz

*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska
e-mail: o.dushna@cnbc.uw.edu.pl*

Fluorochinolony to kluczowa klasa antybiotyków o szerokim spektrum działania. Ich szerokie zastosowanie prowadzi do obecności znacznych stężeń tych antybiotyków w środowisku wodnym, co budzi duże zainteresowanie ze względu na toksyczność ekologiczną w ekosystemach wodnych.

Defluorowanie, czyli kontrolowany rozkład leku z uwolnieniem zjonizowanego fluoru, jest szczególnie trudna ze względu na wyjątkową trwałość wiązania węgiel-fluor (C–F). Połączenie technik elektrochemicznych i spektrometrii mas otwiera nowe możliwości badania defluorowania leków i jednocześnie identyfikacji produktów ich rozkładu.

Celem naszych badań było opracowanie optymalnej elektrochemicznej metody uwalniania fluorków z wiązania C–F w wybranym antybiotyku – lewofloksacynie (LVF) oraz identyfikacji produktów defluoracji LVF.

Zastosowaliśmy elektrodę ze węgla szklanego jako roboczą elektrodę i przeprowadziliśmy reakcję defluorowania LVF w różnych warunkach pomiarowych. Przeprowadziliśmy reakcję defluorowania LVF przy potencjale bliskim potencjałowi wydzielania wodoru w obecności buforu fosforanowego przy pH 7. Wydzielany wodór omywa elektrodę nie dopuszczając do jej blokowania produktami redukcji leku. Dla porównania zastosowaliśmy także fotokatalizatory i naświetlanie promieniowaniem UV. Podejście prowadzenia elektrolizy przy potencjale bliskim potencjału wydzielania wodoru pozwoliło na skuteczne rozerwanie wiązań C–F w LVF w czasie 6-7 godzin elektrolizy. Efektywność tego procesu zbadaliśmy monitorując stężenie uwalnianych jonów fluorkowych przy użyciu elektrody jonoselektywnej. Produkty defluorowania identyfikowaliśmy metodą wysokorozdzielczej spektrometrii mas. Warto zauważyć, że takie podejście pozwoliło nam uzyskać tylko jeden produkt defluorowania LVF zamiast mieszaniny różnych produktów degradacji LVF.

Zaproponowany sposób defluorowania LVF oceniliśmy z punktu widzenia zielonej chemii za pomocą kalkulatorów AGREE, ComplexGAPI oraz BAGI. Uzyskane wyniki potwierdziły, że proponowane podejście jest odpowiednie do praktycznego zastosowania w procesach oczyszczania środowiska.



Wieloskładnikowe układy nano-metaliczne na nośniku niklowym w katalizie środowiskowej

Jarosław Polański, Maciej Kapkowski, Piotr Bartczak, Tomasz Siudyga

*Centrum Projektowania i Syntezy Leków i Materiałów,
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice,
e-mail: piotr.bartczak@us.edu.pl*

Rozwój cywilizacyjny oraz gospodarczy pociąga za sobą zmiany w środowisku oraz wiąże się z eksploatacją zasobów naturalnych. W związku z tym w ostatnich latach szczególnego znaczenia nabrały kwestie odpowiedzialnego korzystania ze środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju (*sustainable development*) oraz gospodarki obiegu zamkniętego, tzw. *circular economy*. Rozwiązaniem jest zielona chemia łącząca efektywność energetyczną i materiałową z minimalizacją ryzyka i bezpieczeństwem procesów chemicznych. Kataliza znajduje się w centrum koncepcji zielonej chemii, ponieważ stwarza możliwość usprawnienia procesów chemicznych przy użyciu tylko niewielkiej ilości katalizatorów, czyli substancji, które mogą zwiększyć szybkość reakcji. Dlatego tak ważne jest poszukiwanie nowych typów katalizatorów, które wykazywałyby wysoką aktywność i selektywność w możliwie jak najbardziej łagodnych warunkach.

W pracy podjęto badania nad aktywnością wieloskładnikowych układów metalicznych w reakcji metanizacji (di)tlenku węgla oraz w procesach oczyszczania gazów: selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu SCR i katalitycznym rozkładzie amoniaku. Oprócz oczywistego (tradycyjnego) podejścia do tego typu reakcji (metanizacja, SCR, katalityczny rozkład amoniaku) jako sposobu na zmniejszanie emisji szkodliwych składników do atmosfery, coraz częściej rozważa się je również jako elementy złożonych systemów magazynowania energii. Jest to odpowiedź na nagłą potrzebę wypracowania i wdrożenia na dużą skalę systemów magazynowania energii w sieciach energetycznych, w których znaczący udział stanowią źródła odnawialne.

Szczególnie interesujące rezultaty uzyskano dla układów w postaci nanocząstek Pd i Re na nośnikach niklowych. Wykazują one aktywność we wszystkich wymienionych wyżej reakcjach, pozwalając na uzyskiwanie wysokich stopni konwersji, jednak przebiegających w różnych przedziałach temperaturowych. W szczególności widoczna jest różnica dla procesu SCR (200-350°C) i rozkładu amoniaku (350-500°C), co stwarza możliwość sterowania aktywnością katalizatora w poszczególnych reakcjach i wykorzystania go m.in. do dalszego doczyszczania gazów (usuwanie nadmiaru reduktora po procesie selektywnej katalitycznej redukcji NO_x).

Przeprowadzone badania wskazują również na możliwość wykorzystywania różnych readuktorów w procesie SCR: amoniaku NH₃, wodoru H₂ oraz metanu CH₄ (produktu reakcji metanizacji CO₂). Analizowane katalizatory pozwalają na stosowanie indukcyjnego przenoszenia ciepła do złoża katalitycznego i wykazano, że w takim wariacie możliwe jest znaczące obniżenie temperatury pracy katalizatora nawet o ok. 50°C (dla reakcji rozkładu NH₃).

Sterowanie warunkami prowadzenia procesu i składem reagentów pozwala na prowadzenie przebiegających reakcji w pożądanym kierunku, a właściwości uzyskiwanych katalizatorów pozwalają na rozważanie ich stosowania w układach mobilnych.

Podziękowanie: Badania były realizowane w ramach projektu LIDER XI Nr LIDER/39/0137/L-11/19/NCBR/2020 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju oraz projektu OPUS Nr 2018/29/B/ST8/02303 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.



Wytworzenie multifunkcyjnego matrycowego materiału odniesienia: Multifunkcyjne Polskie Wody Naturalne o certyfikowanej zawartości metali, jonów nieorganicznych oraz pozostałości mikroplastiku do zapewnienia spójności pomiarowej dla polskich laboratoriów

Andrzej Gawor¹, Jakub Karasiński¹, Marcin Wojciechowski¹, Joanna Domańska²,
Anna Bojanowska-Czajka², Dariusz Banaś³, Aldona Kubala-Kukuś³, Anna Ruszczyńska¹

¹ Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska

² Główny Urząd Miar, ul. Elektoralna 2, 00-139 Warszawa, Polska

³ Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,
ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska
e-mail: akredytacja@uw.edu.pl

Projekt ma na celu opracowanie i certyfikację multifunkcyjnego matrycowego materiału odniesienia o nazwie Multifunkcyjne Polskie Wody Naturalne (MPWN). Końcowy produkt będzie zawierał certyfikowane zawartości metali, jonów nieorganicznych oraz mikroplastiku, co umożliwi polskim laboratoriom precyzyjne monitorowanie jakości wód zgodnie z najwyższymi standardami metrologicznymi. Projekt jest realizowany we współpracy z Głównym Urzędem Miar (GUM), a jego głównymi celami są rozwój metrologii w Polsce, wsparcie laboratoriów w obszarach regulowanych prawnie oraz zwiększenie dostępności certyfikowanych materiałów odniesienia.

W ramach projektu MPWN przeprowadzono staranną selekcję miejsc pobierania próbek wody, wybierając Jezioro Roś (woj. warmińsko-mazurskie, k. Pisz) jako źródło kandydata na materiał odniesienia. Kolejne etapy obejmują filtrację, zakwaszenie i kontrolowane dodawanie wybranych pierwiastków, aby zapewnić ich odpowiednie stężenia oznaczające wartości powyżej poziomu dopuszczalnego dla pierwiastków regulowanych prawnie, a także wystarczająco wysokie, by mogły być wykrywane i oznaczane za pomocą różnych metod analitycznych. Umożliwi to laboratoriom, dysponującym różnymi technikami, precyzyjne pomiary.

Analiza mikroplastiku stanowi wyjątkowe wyzwanie ze względu na różnorodność tego typu analitu (pod względem składu chemicznego, rozmiaru czy kształtu). Projekt wykorzystuje zaawansowane metody pomiarowe, takie jak spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), co pozwala na precyzyjne wykrywanie i oznaczanie mikroplastiku w złożonych próbkach środowiskowych. Wybór metody analitycznej jest kluczowy dla uzyskania pełnego obrazu zawartości mikroplastiku w badanym materiale odniesienia.

Wytworzony materiał odniesienia będzie odgrywał kluczową rolę w zapewnieniu spójności pomiarowej w badaniach środowiskowych, a także w innych dziedzinach, takich jak bezpieczeństwo żywności i przemysł farmaceutyczny. Istotnym elementem projektu jest także przeprowadzenie porównań międzylaboratoryjnych w celu certyfikacji materiału odniesienia. Projekt MPWN znacząco przyczynia się do podnoszenia standardów metrologicznych w Polsce, wspierając zgodność z wymogami regulacyjnymi oraz zwiększając dostęp do lokalnie produkowanych certyfikowanych materiałów odniesienia. Inicjatywa ta stanowi istotny krok naprzód w ochronie zdrowia, bezpieczeństwa oraz zrównoważonego rozwoju środowiskowego.

Projekt pt. „Wytworzenie multifunkcyjnego matrycowego materiału odniesienia: Multifunkcyjne Polskie Wody Naturalne (MPWN) o certyfikowanej zawartości metali, jonów nieorganicznych oraz pozostałości mikroplastiku do zapewnienia spójności pomiarowej dla polskich laboratoriów” jest finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu Polska Metrologia II, na podstawie umowy nr PM-II/SP/0061/2024/02 z dnia 15.02.2024 roku.



Multifunkcyjny roślinny matrycowy materiał odniesienia: liście i owoce truskawek (MultiBioCRM) o certyfikowanej zawartości metali i mikroplastiku dla zapewnienia spójności pomiarowej w polskich laboratoriach

Andrzej Gawor¹, Anna Ruszczyńska¹, Andrii Tupys¹, Michał Strzelec², Beata Wawrzywoda²,
Dariusz Banaś³, Aldona Kubala-Kukuś³, Ryszard Dobrowolski⁴,
Joanna Dobrzyńska⁴, Joanna Reszko-Zygmunt⁴, Jakub Karasiński¹

¹ Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska

² Główny Urząd Miar, ul. Elektoralna 2, 00-139 Warszawa, Polska

³ Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,
ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska

⁴ Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie,
pl. M. Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin, Polska
e-mail: akredytacja@uw.edu.pl

Projekt ma na celu opracowanie i certyfikację multifunkcyjnego matrycowego roślinnego materiału odniesienia o nazwie MultiBioCRM. Końcowy produkt (liście, owoce truskawek) będzie zawierał certyfikowane zawartości metali oraz mikroplastiku, co umożliwi polskim laboratoriom precyzyjne monitorowanie bezpieczeństwa żywności zgodnie z najwyższymi standardami metrologicznymi i regulacjami prawnymi. Projekt jest realizowany we współpracy z Głównym Urzędem Miar (GUM), a jego głównymi celami są rozwój metrologii w Polsce, wsparcie laboratoriów w obszarach regulowanych prawnie oraz zwiększenie dostępności certyfikowanych materiałów odniesienia.

W ramach projektu MultiBioCRM przeprowadzono staranną uprawę i przygotowanie materiału roślinnego jako źródło kandydata na materiał odniesienia. Analiza mikroplastiku stanowi wyjątkowe wyzwanie ze względu na różnorodność tego typu analitu (pod względem składu chemicznego, rozmiaru czy kształtu). Projekt wykorzystuje zaawansowane metody pomiarowe, takie jak spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), co pozwala na precyzyjne wykrywanie i oznaczanie mikroplastiku w złożonych próbkach środowiskowych. Wybór metody analitycznej jest kluczowy dla uzyskania pełnego obrazu zawartości mikroplastiku w badanym materiale odniesienia.

Wytworzony materiał odniesienia będzie odgrywał kluczową rolę w zapewnieniu spójności pomiarowej w badaniach bezpieczeństwa żywności, a także w innych dziedzinach, takich jak przemysł farmaceutyczny. Istotnym elementem projektu jest także przeprowadzenie porównań międzylaboratoryjnych w celu certyfikacji materiału odniesienia. Projekt MultiBioCRM znacząco przyczynia się do podnoszenia standardów metrologicznych w Polsce oraz zwiększa dostęp do lokalnie produkowanych certyfikowanych materiałów odniesienia.

Projekt pt. „Multifunkcyjny roślinny matrycowy materiał odniesienia: liście i owoce truskawek (MultiBioCRM) o certyfikowanej zawartości metali i mikroplastiku dla zapewnienia spójności pomiarowej w polskich laboratoriach” jest finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu Polska Metrologia II, na podstawie umowy nr PM-II/SP/0062/2024/02 z dnia 14.02.2024 roku.



Wykorzystanie technik spektrometrycznych w analityce próbek biologicznych u pacjentów w leczeniu ortopedycznym

Zioła-Frankowska Anetta¹, Wojciech Łabędź², Mikołaj Dąbrowski², Dorota Jakkielska²,
Marcin Frankowski¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
e-mail: anettazf@amu.edu.pl

² Wydział Medyczny; Klinika Ortopedii Kręgosłupa Dorosłych,
Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu

Choroba zwyrodnieniowa jest najczęstszą przyczyną niesprawności w starzejących się społeczeństwach krajów rozwiniętych. Dotyczy zaburzenia funkcji połączeń stawowych, zarówno w obrębie kończyn jak i szkieletu osiowego, czyli kręgosłupa. W obrębie kręgosłupa, odpowiednikiem stawu jest staw sprężony składający się z krążka międzykręgowego oraz stawów międzywyrstkowych. Ból części lędźwiowej i choroba zwyrodnieniowa kręgosłupa to dwie główne przyczyny niepełnosprawności na świecie. Do czynników wpływających na rozwój zmian zwyrodnieniowych zalicza się szereg metaloproteinaz (MMP) i inhibitorów tkankowych metaloproteinaz i dezintegryn, w skład których wchodzi pierwiastki enzymatyczne (Fe, Se, Mo, Zn). W dostępnej literaturze brak jest badań pozwalających na jednoznaczne wskazanie przyczyn, stąd powtarzające się stwierdzenia o wieloczynnikowej genezie choroby, co niewątpliwie jest zadaniem trudnym. Nie mniej jednak profil chemiczny pierwiastków enzymatycznych w stawie międzykręgowym stanowi podstawę do analizy biochemicznej pod względem jego metabolizmu. Podobnie podjęcie problemu analizy pierwiastków enzymatycznych (w tym Cu, Mo, Se, Zn i Fe) w chorobie nowotworowej kręgosłupa, przy zastosowaniu nowoczesnych metod spektrometrycznych pozwoliło na określenie profili tych pierwiastków w określonej przestrzeni biologicznej, co dotychczas nie było przedmiotem badań naukowych. Przedstawiono wyniki analizy wielopierwiastkowej techniką analityczną ICP-MS (spektrometr ICP-MS 2030 Shimadzu, Japonia) oraz techniką analityczną ICP-OES (spektrometr ICP-OES 9820 Shimadzu, Japonia). Materiałem badawczym były próbki biologiczne w tym tkanka krążka międzykręgowego pobranych podczas wykonywania zabiegów w obrębie kręgosłupa. Uzyskane wyniki z analiz chemicznych potwierdziły, że zawartość pierwiastków w tkankach m.in. krążka międzykręgowego czy kręgosłupa po chorobie nowotworowej może być znaczącym wskaźnikiem zachodzących zmian metabolicznych w powiązaniu z procesem zwyrodnieniowym. Zależność tę wykazano zwłaszcza dla Fe, Se i Cu. Wykazano również, że niedobory m.in. Fe, prowadzą do zaburzeń mikrostruktury kości i zmian osteoporotycznych w badanych próbkach kręgosłupa.

Finansowanie NCN0000116 Miniatura - Poszukiwanie nowych potencjalnych narzędzi do rozpoznania etiologii szpiczaka plazmocytozy u pacjentów z nowo rozpoznanym bolesnym złamaniem patologicznym kręgu na tle nowotworu.



Wykorzystanie technik chromatograficznych jako metody identyfikacji zafałszowania żywności

Zioła-Frankowska Anetta¹, Aleksandra Dziopa¹, Paulina Bocheńska¹, Dorota Jakkielska¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
e-mail: anettazf@amu.edu.pl

Etykiety na produktach spożywczych muszą być precyzyjne i dokładne, zwłaszcza w sytuacjach, gdy procesy produkcyjne utrudniają identyfikację składników. Specyfikacje żywności, które są prawnie wymagane w większości krajów, muszą być zgodne z informacjami podanymi na opakowaniu. Niestety, nadal powszechne jest zjawisko fałszowania żywności. Może to obejmować zastępowanie składników produktu innymi, zazwyczaj tańszymi, dodawanie wody, brak deklaracji dotyczących sposobu produkcji, jak utrwalanie żywności metodami radiacyjnymi czy modyfikacja genetyczna, nieprawidłowe podanie ilościowych proporcji składników, fałszywe deklaracje dotyczące pochodzenia produktu. Wśród najczęstszych zafałszowań soków owocowych należy wymienić: dodatek sacharozy, inkorporację kwasów organicznych, rozcieńczanie wodą, nieodpowiedni skład, dodatek ekstraktów uzyskanych z części owoców (wytłoki, skórki), dodatek niezdeklarowanego, tańszego soku oraz nieprawdziwa deklaracja pochodzenia soku. Podstawową metodą identyfikacji nieprawidłowego składu soków owocowych jest analiza porównawcza ich składu chemicznego względem norm standardowych. Te normy obejmują ekstrakt ogólny, glukozę, fruktozę, sacharozę, kwasy organiczne (takie jak kwas cytrynowy, kwas D-izocytrynowy, kwas D- i L-jabłkowy), składniki mineralne lub popiół ogólny, indeks formolowy, wolne aminokwasy, kwas fumarowy, kwas mlekowy, kwas winowy, sorbitol, hydroksymetylofurfural i inne. Soki dostępne w sprzedaży są głównie produkowane poprzez rozcieńczanie koncentratów soków owocowych do poziomu soków naturalnych. W niektórych przypadkach producenci mogą dodawać większe ilości wody, niż to przewidują normy. Aby ukryć ten fakt, do soków dodaje się cukier i kwasy organiczne pochodzenia przemysłowego. Dlatego w wielu państwach funkcjonują instytucje zajmujące się analizą autentyczności soków owocowych. Stosują one nowoczesne techniki analizy instrumentalnej i statystycznej, w tym techniki chromatograficzne w celu określenia zawartości standardowych poszczególnych składników soków owocowych. Głównym celem pracy było opracowanie nowej metody identyfikacji zafałszowań żywności, na przykładzie soków owocowych, przy wykorzystaniu technik chromatograficznych. Zakres pracy badawczej polegał na stworzeniu metody umożliwiającej identyfikację wybranych cukrów prostych w sokach owocowych. Badania jakościowe oraz ilościowe pozwoliły na identyfikację cukrów prostych w analizowanych sokach owocowych sprzedawanych komercyjnie na polskim rynku konsumenckim. Opracowana metoda chromatografii cieczowej z detekcją DAD umożliwiła jakościowe oraz ilościowe oznaczenie fruktozy, glukozy i sacharozy w sokach owocowych. Podczas optymalizacji metody, pełną separację chromatograficzną analizowanych cukrów w roztworach wzorcowych oraz próbkach rzeczywistych, uzyskano przy wykorzystaniu kolumny chromatograficznej Luna NH₂, fazy ruchomej acetonitryl: woda (80:20 v/v) oraz zastosowaniu dziesięciokrotnego rozcieńczenia próbek. Detektor DAD umożliwił jakościowe oraz ilościowe oznaczenie analizowanych cukrów, stanowiąc alternatywę dla detektorów takich jak: RID, ELSD czy CAD. Wykazano różnice pomiędzy oznaczoną zawartością cukrów a deklaracją producenta. W większości analizowanych soków stwierdzono większe stężenie cukru ogółem niż informował producent. Średnia różnica z 13 badanych soków wynosiła 21,8%. Tylko w jednej z analizowanych próbek wykazano pełną zgodność z deklaracją na etykiecie. Opracowana metoda umożliwiła wykrycie zafałszowania soków owocowych, polegającą na sztucznym dosłodzeniu produktu.

Praca finansowana z Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza (ID-UB), nr. wniosku 134/34/UAM/0014



Analiza porównawcza win szczepu *Cabernet Sauvignon* w odniesieniu do pochodzenia geograficznego

M. Gajek, W. Olejniczak, P. Wysocki, A. Pawlaczyk, M. I. Szynkowska-Jóźwik

*Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Żeromskiego 116, 90-543 Łódź, malgorzata.szynkowska@p.lodz.pl*

Z uwagi na ogromną światową popularność wina i jego obecność w codziennej diecie wielu konsumentów, istnieje konieczność stałej kontroli zarówno surowców, poszczególnych etapów produkcji jak i samego produktu finalnego. Skład pierwiastkowy wina jest determinowany głównie przez jego pochodzenie geograficzne, co bezpośrednio koreluje ze składem gleby. Przypuszcza się, że aż 86 % zawartości metali w winach można wytłumaczyć składem pierwiastkowym gleby w winnicy. Pozostałe 14 % można przypisać czynnikom klimatycznym, rolniczym i technikom produkcji wina. W związku z tym, stężenie niektórych metali jest wykorzystywane do oceny autentyczności wina pod względem odmiany winorośli czy pochodzenia geograficznego [1,2].

W ramach pracy przeprowadzono charakterystykę składu pierwiastkowego 246 próbek wina w celu jego zróżnicowania względem wybranych parametrów (szczep *Cabernet Sauvignon* vs inne oraz pochodzenie geograficzne). Stężenia 27 pierwiastków oznaczono techniką ICP-OES. Dodatkowo, określono wartości pH każdego z badanych win. Analizowany zestaw próbek składał się ze 159 czerwonych win wytrawnych szczepu *Cabernet Sauvignon*, 27 czerwonych win półwytrawnych szczepu *Cabernet Sauvignon* oraz 60 czerwonych win wytrawnych innych szczepów (*Primitivo*, *Syrah*, *Merlot*, *Monastrell*).

Analizowane wina szczepu *Cabernet Sauvignon* w stosunku do innych charakteryzowały się znacznie wyższymi stężeniami Al, Zr oraz Sn, jednak różnice w stężeniach poszczególnych metali wsparte analizą chemometryczną umożliwiły jedynie częściowe rozróżnienie win względem szczepów. W największym stopniu możliwe było zróżnicowanie próbek win szczepów *Primitivo* i *Merlot*. Pierwiastkami istotnymi w tym względzie były: Al, Cr, Fe, K, Mn, Na, S, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn i Zr.

Dokonano również próby zróżnicowania analizowanych win względem pochodzenia geograficznego. Próbkę alkoholu pochodziły z 19 krajów (Argentyna, Australia, Bułgaria, Chile, Chiny, Hiszpania, Francja, Grecja, Indie, Izrael, Liban, Mołdawia, Niemcy, RPA, Rumunia, Urugwaj, USA Węgry, Włochy – 6 kontynentów (Afryka, Ameryka Północna, Ameryka Południowa, Australia, Azja, Europa). Wina australijskie charakteryzowały się znacznie wyższymi zawartościami pierwiastków takich jak Fe, Sr i Mn. Źródłem ich pochodzenia jest absorpcja z gleby oraz stosowane zabiegi agrochemiczne. Gleby laterytowe, obejmujące większą część Australii charakteryzują się silnie kwaśnym odczynem w warstwie powierzchniowej, intensywnym ceglastym kolorem oraz wysokim stężeniem pierwiastków takich jak glin, żelazo, mangan i stront [3].

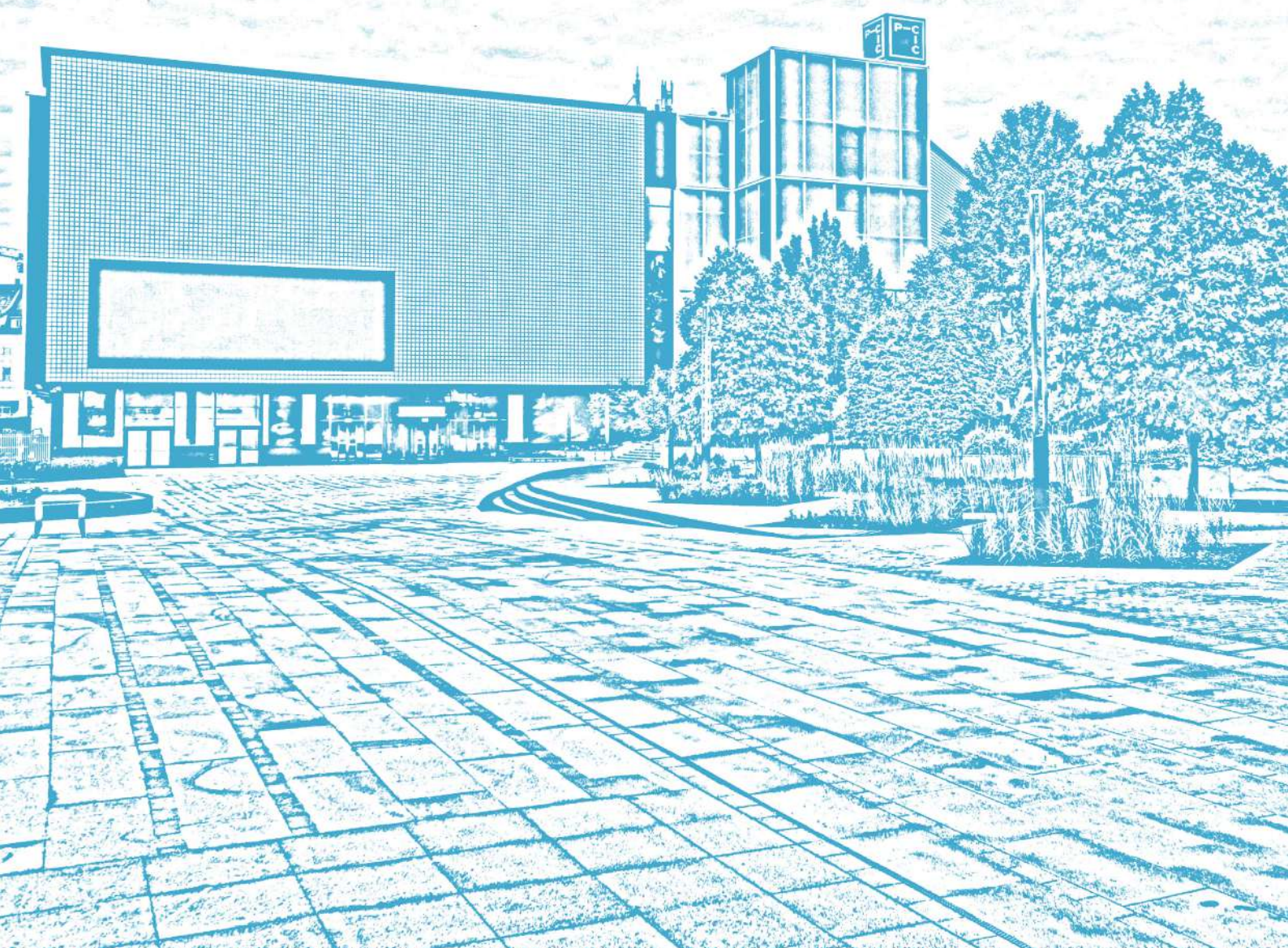
Podziękowanie: Autorzy pragną podziękować Panu Filipowi Mrozowskiemu z firmy Mucha w Kieliszku za pomoc w pozyskaniu win będących obiektem badań niniejszej pracy.

Finansowanie z grantu wewnętrznego NR W-3D/FU2N/6/2024 w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców”.

1. M.P. Fabain, et all, Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chem.* 2010, 1, 372–379.
2. M. Gajek, A. Pawlaczyk, M.I. Szynkowska-Jozwik, Multi-Elemental Analysis of Wine Samples in Relation to Their Type, Origin, and Grape Variety. *Molecules* 2021, 26, 214.
3. R. Davy, et all, Geochemical patterns in the laterite profile at the Boddington gold deposit, Western Australia. *J. Geochem. Explor.* 1986, 26, 119–144.

Sekcja 06

Chemia teoretyczna, obliczeniowa i termodynamika





Global non-equilibrium thermodynamics: a new field in chemistry and physics

Robert Hołyst

*Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland;
e-mail: robert.holyst@gmail.com*

In this lecture, I will extend the formalism of equilibrium thermodynamics to the case of non-equilibrium systems in steady-states. I will discuss several examples: ideal gas, van der Waals gas, binary mixture, chemical reactions in a flow reactor, thermoosmosis and hydrodynamic flows. The formulation of global non-equilibrium thermodynamics starts with mapping a non-equilibrium, non-uniform system into a uniform one (Fig.1). The global parameters of state and the first law (conservation of energy) emerge naturally after mapping. For example, the internal energy of the one-component van der Waals gas is a function of only five parameters of state, $U(S^*, V, N, a^*, b^*)$, irrespective of the number of boundary conditions in the non-equilibrium state. S^* is the non-equilibrium entropy, and a^* and b^* are two renormalised interaction van der Waals parameters. I will show that the direction of spontaneous processes (the second law) between steady states is given by $dE-dQ-dW < 0$, where E is the total energy of the system (including kinetic and potential energy), Q is the net heat transferred to or from the system during the non-equilibrium process, and W is the work done by the system during the process. I will show this working principle for all studied systems. You will also witness the happy marriage of hydrodynamics and this global thermodynamics for the Couette, Poiseuille flows, and Rayleigh-Benard convection. In the latter case, I will reveal the structure of the Navier-Stokes equation from the thermodynamic perspective and show the emergence of the new thermodynamic potential in hydrodynamics.

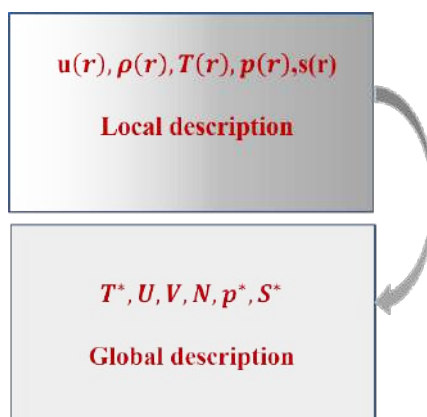


Fig.1. By mapping the non-uniform system onto the uniform one, we change the local description of density, temperature, and velocity fields into the global description regarding a few global state parameters. The change in the system's energy follows the changes in these global parameters.



Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klastrów w sektorze trójwalencyjnym w zastosowaniu do opisu stanów elektronowych atomów i molekuł

Monika Musiał

*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach ul. Szkolna 9, 40-006, Katowice
e-mail: monika.musial@us.edu.pl*

Sektor trójwalencyjny (3,0) przestrzeni Focka (FS) w teorii sprzężonych klastrów (CC) okazuje się bardzo użyteczny w charakterystyce stanów elektronowych niektórych dwuatomowych połączeń, np. metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Sektor ten pozwala badać stany powstałe po przyłączeniu do układu referencyjnego trzech elektronów, zatem jeżeli punktem wyjścia w obliczeniach będzie trójładunkowy jon molekularny AB^{+3} , to wyniki będą się odnosić do neutralnej molekuly AB . Atrakcyjne pole zastosowań otwiera się dla układów, których zamkniętopowłokowe trójładunkowe jony dysocjują również na fragmenty o zamkniętych powłokach, co umożliwia wykorzystanie funkcji RHF (Restricted Hartree-Fock) w całym zakresie odległości międzyatomowych, a w konsekwencji uzyskanie w sektorze (3,0) poprawnych skorelowanych funkcji falowych. Taka strategia obliczeniowa została zastosowana w niniejszej pracy w przypadku molekuł LiBe, LiC oraz NaC. We wszystkich przypadkach otrzymano znakomitą zbieżność rozwiązań dla wszystkich odległości międzyatomowych, właściwą symetrię oraz poprawne krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego i kilkunastu wzbudzonych stanów elektronowych. Znajomość precyzyjnych potencjałów międzyatomowych dla dwuatomowych układów jest nieodzowna przy projektowaniu syntez molekuł w ultraniskich temperaturach. Zastosowania tych badań są szerokie, nie tylko w chemii do badania reakcji chemicznych lecz także w fizyce, np. w interpretacji pomiarów spektroskopowych o niezwykle wysokiej dokładności.



Theoretical description of chemical bonding based on ETS-NOCV and deformation in molecular electrostatic potential

Olga Żurowska, Mercedes Kukułka, Artur Michalak

*Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University.
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl*

The main goal of the present work was to compare the picture resulting from ETS-NOCV [1-3] and the deformation of molecular electrostatic potential (dMEP) [4] description of chemical bond within a similar differential (molecule vs. promolecule) perspective. A comparison of typical covalent bonds, donor-acceptor bonds, as well as non-covalent interactions (hydrogen bonds, halogen bonds) indicates that with use of the same promolecule, the main characteristics of the chemical bonding disclosed by the ETS-NOCV analysis are well reflected in deformation of MEP. However, some details can be more clearly visible seen in one of the two approaches. In particular, the deformation of MEP seems to more clearly indicate polarization of the fragments. What follows, the analysis of the MEP-deformation, used in combination with the ETS-NOCV approach can give a more complete picture in a simple way.

Acknowledement: We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH, WCSS) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016368

1. Mitoraj, M.; Michalak, A. *J Mol Model* 2007, 13 (2), 347–355.
2. Michalak, A.; Mitoraj, M.; Ziegler, T. *J Phys Chem A* 2008, 112 (9), 1933–1939. 54.
3. Mitoraj, M. P.; Michalak, A.; Ziegler, T. *J Chem Theory Comput* 2009, 5 (4), 962–975.
4. Żurowska, O.; Mitoraj, M. P.; Michalak, A. ETS-NOCV and Molecular Electrostatic Potential-Based Picture of Chemical Bonding In *Advances in Quantum Chemistry*; Musiał, M.; Grabowski, I., Eds.; Academic Press, 2023; Vol. 87, pp 375–396.



Otrzymywanie i właściwości termofizyczne ePCM – materiałów do magazynowania energii cieplnej

Marek Królikowski, Mikołaj Więckowski

*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.
e-mail: marek.krolikowski@pw.edu.pl*

Efektywne magazynowanie energii cieplnej można znacznie poprawić poprzez zastosowanie materiałów zmiennofazowych (z ang. Phase Change Materials, PCM). Wybór lub opracowanie użytecznego PCM wymaga starannego rozważenia wielu właściwości fizycznych i chemicznych, nie tylko czystych składników, ale również mieszanin dwu- lub wieloskładnikowych tworzących układ eutektyczny, ePCM. Głównym celem badań było opracowanie eutektycznych materiałów zmiennofazowych ePCM o wyjątkowych właściwościach termofizycznych, głównie o dużej pojemności utajonego ciepła z docelowym zastosowaniem w przemyśle, energetyce czy budownictwie.

W pierwszej kolejności wytypowane zostały składniki ePCM spośród halogenkowych cieczy jonowych, w tym bromki pirydyniowe i chinoliniowe oraz alkohole wielohydroksylowe o długich łańcuchach alkilowych. Oba składniki cechuje wysoka wartość entalpii topnienia w porównaniu do szerokiej gamy związków organicznych, co umożliwiło zastosowanie tych układów jako magazynów energii. W ramach przeprowadzonych badań wykonano pomiary równowag fazowych ciała stałe – ciecz, wyznaczając pełne diagramy fazowe i składy eutektyczne mieszanin. Na ich podstawie określono skład i temperaturę topnienia ePCM. Odkryto tworzenie się związków międzycząsteczkowych topiących się kongruentnie i niekongruentnie oraz określono strukturę krystaliczną powstających ko-kryształów [1].

Za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej, DSC wyznaczone zostały właściwości termofizyczne ePCM, w tym ciepło utajone czystych składników i mieszanin eutektycznych. Uzyskane eksperymentalnie wyniki porównano z danymi literaturowymi organicznych materiałów PCM stosowanymi komercyjnie. Ponadto wykonano badania w celu poprawienia dwóch głównych ograniczeń związanych z szerszym zastosowaniem materiałów ePCM, do których należą: niska przewodność cieplna, zwłaszcza w przypadku organicznych materiałów zmiennofazowych, oraz odpowiednia hermetyzacja. Poprawę tych parametrów uzyskano poprzez dodanie materiałów węglowych, takich jak jednościenne nanorurki węglowe, SWCNT, oraz ekspandowany grafit, EG. Możliwość utworzenia trwałego materiału kompozytowego składającego się z ePCM i SWCNT lub EG o przewodności cieplnej znacznie wyższej w porównaniu z czystymi ePCM została udowodniona poprzez testy stabilności w serii 1000 cykli topnienia i krystalizacji [2].

Uzyskane ePCM mogą znaleźć zastosowanie jako magazyny energii i stabilizatory temperatury w materiałach budowlanych, panelach fotowoltaicznych, systemach chłodniczych do transportu produktów spożywczych, substancjach termowrażliwych i farmaceutykach. Obecne badania koncentrują się przede wszystkim na projektowaniu i charakteryzacji ePCM, służąc jako wstępny krok w kierunku wdrożenia nowych materiałów do magazynowania energii.

Podziękowanie: Badania finansowane są w ramach projektu NChem.5, Nr 504/04963/1020/43.122403.

1. M. Więckowski, P. Guńka, N. Świtalska, M. Królikowski, *J. Mol. Liq.* 2024, 398, 124191.
2. M. Więckowski, M. Królikowski, M. Żywólko, Ł. Scheller, M. Dzida, *J. Mol. Liq.* 2023, 379, 121660.



Decoding Sequence-Specific Protein-DNA Interactions Using Molecular Dynamics

Jacek Czub, Miłosz Wieczór, Kazi Amirul Hossain, Mateusz Kogut

*Department of Physical Chemistry, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: jacek.czub@pg.edu.pl*

The protein-DNA interactome, a complex network of interactions between proteins and genomic DNA, governs essential biological functions by ensuring the precise transmission and expression of genetic information. Within this network, sequence-specific binding is of utmost importance, as it allows proteins to accurately identify their target DNA sequences among many noncognate sites. This specificity is particularly important for transcription factors, which regulate gene expression to ensure genes are activated at the appropriate times and in the right cellular context, a process vital for development, differentiation, and response to environmental signals. Sequence-specific binding essentially involves two main factors: thermodynamic, dictated by the relative affinity for a target site on the DNA, and kinetic, dependent on the dynamic formation of meta-stable complexes during the multi-time-scale search process. Due to small affinity differences between specific and non-specific sites (e.g., 2–3 kcal/mol), protein–DNA complex geometries and binding constants have repeatedly proven difficult to predict without prior knowledge. Also, the molecular mechanism of dynamic DNA sequence sampling remains poorly understood.

In our study, we employed all-atom molecular dynamics (MD) simulations to investigate telomeric DNA recognition and binding by the homeodomain protein TRF1. Through 180 μ s of parallel unbiased simulations, we observed the spontaneous formation of a sequence-specific protein-DNA complex, aligning with x-ray and NMR data within <2 Å accuracy. Our calculated free energy landscapes accurately reproduced the thermodynamics of TRF1 binding, providing residue-specific insights into sequence recognition. Statistical approaches further elucidated intermediate stages of complex formation, spanning time scales from 10^{-3} to 10^3 μ s.

It has long been understood that DNA-binding proteins (DBPs) identify their target sequences either by recognizing the unique chemical signatures of nucleobases in the DNA's major or minor groove, a mechanism known as direct (or base) readout, or by sensing sequence-dependent structural and dynamic features of DNA double helix such as flexibility and overall shape, a mechanism referred to as indirect (or shape) readout. Direct readout involves specific amino acids in the DNA-recognition motifs making contact with the DNA bases primarily through hydrogen bonds (H-bonds), with smaller contributions from van der Waals and hydrophobic forces.

Remarkably, acidic amino acids (Asp/Glu) play a significant role in direct sequence readout, often overlooked due to their negative charge which might be expected to destabilize the complex.

Our study using classical and ab initio MD simulations of selected transcription factors reveals that Asp/Glu's role in sequence-specific DNA binding is a result of a delicate balance between repulsion from phosphate groups and attractive interactions with cytosine. Asp/Glu decrease the affinity for non-cytosine sites, acting as negative selectors to prevent off-target binding. At cytosine-rich sites, favorable interactions require multiple cytosines generating a positive potential, matching the observed abundance of cytosine at target sites. Additionally, we show that Asp/Glu's preference for cytosine over adenine is due to repulsion from adenine's imidazole ring and the tendency of purine–purine dinucleotides to adopt the BII conformation.



Internal friction in folding/unfolding of short peptides and small proteins.

Adam Świątek¹, Krzysztof Kuczera², Robert Szoszkiewicz¹

¹*Faculty of Chemistry, Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw,
02-089 Warsaw, Poland.*

e-mail: rszoszkiewicz@chem.uw.edu.pl

²*Department of Chemistry, Department of Molecular Biosciences, The University of Kansas, Lawrence,
Kansas 66045, United States*

Wykład ten przedstawi nasze ostatnie dokonania na gruncie zarówno obliczeniowym jak i eksperymentalnym w zakresie uzyskania informacji na temat współczynników tarcia jak i tarcia wewnętrznego dla prostych cząsteczek białek jak i peptydów [1-3]. Zagadnienia tarcia wewnętrznego stanowią interesujący temat chemii fizycznej pojedynczych cząsteczek białek, a pomiary/obliczenia tego parametru dla pojedynczych cząsteczek w trakcie ich fałdowania się stanowią dodatkową informację nt. formowania się struktur natywnych białek w różnych warunkach i w rozmaitych fizjologicznie interesujących roztworach.

Podziękowanie: Badania prezentowane w tym wykładzie stały się możliwe dzięki finansowaniu przez Narodowe Centrum Nauki, grant Harmonia, nr. 2018/30/M/ST4/00005, kierownik: RSz.

1. R.Sz. et al., w przygotowaniu
2. K. Kuczera, G. Jas, R. Szoszkiewicz, Helix Formation from Hydrogen Bond Kinetics in Alanine Homopeptides, Crystals (MDPI), 14(6), 532, 17 pages (2024). Open access.
3. A. Świątek, K. Kuczera, R. Szoszkiewicz, The effects of proline on internal friction in simulated folding dynamics of several alanine-based alpha-helical peptides. Journal of Physical Chemistry B (ACS), 128, 16, 3856–3869 (2024). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00623>. Open access.



Myślenie systemowe – od termodynamiki do nowoczesnego spojrzenia na otaczającą rzeczywistość

Marzena Dzida

*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
e-mail: marzena.dzida@us.edu.pl*

„Myślenie systemowe jest dyscypliną widzenia całości. Jest to sztuka widzenia wzajemnych relacji, a nie oddzielnych obiektów, charakteru zmian w czasie, a nie statycznych zdjęć migawkowych.” Peter M. Senge.[1] Myślenie systemowe inspirowane jest biologią, cybernetyką, fizyką oraz chemią fizyczną, a w szczególności termodynamiką. Podstawą koncepcji są prawa myślenia systemowego: „1) Dzisiejsze problemy wynikają z wczorajszych „rozwiązań”, 2) Im mocniej naciskasz, tym silniejszy jest opór systemu, 3) Sprawy idą lepiej, zanim zaczną iść gorzej; 4) Proste wyjścia z sytuacji prowadzą zwykle tam, skąd właśnie chcemy wyjść; 5) Kuracja może być gorsza niż choroba; 6) Szybciej znaczy wolniej; 7) Przyczyna i skutek są rozdzielone w czasie i w przestrzeni; 8) Niewielkie zmiany mogą powodować znaczące rezultaty, ale sposoby uzyskania największego wzmocnienia są zwykle najmniej oczywiste; 9) Możesz i zjeść ciastko, i mieć je, ale nie w tym samym momencie; 10) Podzielenie słonia na pół nie daje dwóch małych słoni; 11) Winnych nie ma”.

[1] Myślenie systemowe pozwala „zobaczyć świat na nowo” [1]. Obecnie jest ono potrzebne bardziej niż kiedykolwiek, ponieważ bardziej niż kiedykolwiek ludzie są „przytłoczeni złożonością świata”.

[1]

1. Peter Senge, Piąta dyscyplina, Oficyna a Wolters Kluwer business, Warszawa 2012



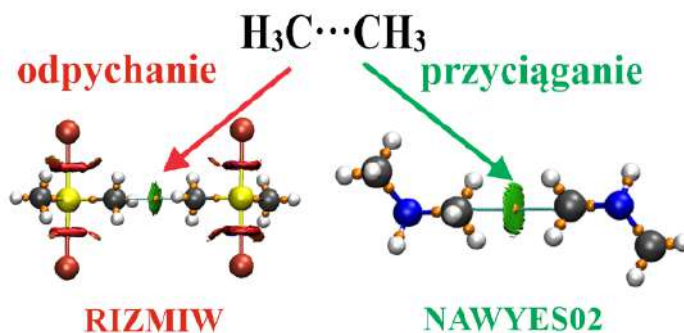
Refleksja nad wynikami analiz kwantowo-chemicznych w oparciu o badanie oddziaływań pomiędzy grupami metylowymi w homodimerach

Mariusz Michalczyk¹, Wiktor Zierkiewicz¹, Steve Scheiner²

¹Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska,
e-mail: mariusz.michalczyk@pwr.edu.pl.

²Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322-0300,
Stany Zjednoczone.

Wydaje się, że oddziaływanie przyciągające pomiędzy grupami metylowymi należącymi do jednakowych cząsteczek nie jest możliwe. Opierając się na kryterium odległości między atomami węgla, w bazie CSD wytypowano kilka struktur, w których tego typu motyw strukturalny może występować. Wartości energii oddziaływania dla dwóch wybranych dimerów, obliczone w geometrii jaką przyjęły w strukturze kryształu, dały dwa przeciwstawne wyniki. Dla jednego z nich energia była ujemna (co wskazuje na przyciąganie między podjednostkami), a w drugim – dodatnia (co sugeruje odpychanie) – Rys. 1.



Rys. 1. Analizy QTAIM oraz NCI dla dwóch dimerów będących fragmentami struktur krystalicznych. Pod dimerami podane zostały odpowiednie kody z bazy CSD. Kolory atomów: C – szary, H - biały, N – niebieski, S – żółty, Br – czerwony.

Dla pierwszego z nich wykonano analizy QTAIM, NBO i NCI zmieniając jedynie odległość C...C co 0.2 Å, w zakresie od 2.3 do 4.3 Å. Wyniki analiz pokazały, że wraz ze zbliżaniem się do siebie podjednostek odpowiednie parametry QTAIM, NBO i NCI wskazują na coraz silniejsze oddziaływanie przyciągające, pomimo że energia oddziaływania rośnie aż do wartości +22.6 kcal/mol, co świadczy o coraz silniejszym oddziaływaniu odpychającym. Zatem wyniki tych analiz należy interpretować z dużą ostrożnością. Ponadto, w ramach projektu dokonano również pełnej optymalizacji modelowych struktur dimerów $(\text{CH}_3\text{PnHCH}_3)_2$ gdzie Pn = N, P, As, Sb; zawierających motyw oddziaływania między grupami metylowymi.



Light perception and light generation: theoretical insights into retinoid (bio)chemistry and novel emitters for OLEDs

Adam Kubas

Institute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

This presentation will deal with quantum chemical (QM) calculations relevant to two fundamental processes connected with human vision: light perception and light generation. Despite many years of research, our knowledge of the mechanism of sustainable light perception in the human eye is surprisingly incomplete. On the other hand, tunable light generation is, in principle, well understood, but the construction of specialized devices such as organic light-emitting diodes (OLEDs) places precise demands on photoactive materials.

The first part of the talk will focus on two aspects related to the vision process: the mechanism in which the photoactivated rhodopsin (Rho*) undergoes hydrolysis and release of all-trans-retinal (atRAL) [1] and the way how the native cis-retinal chromophore (cRAL) can be obtained via synthetic routes.[2-4] For the former, we captured and quantified the kinetics and energetics of the critical step of the sustainable vision process. We showed that the rate-limiting step is the hydrolytic release of atRAL from Rho*. Here, QM calculations were used to provide a molecular basis for the hydrolysis process and to understand the pH dependency of the hydrolysis. For the latter, we developed three paths to access biologically relevant cRAL derivatives: (a) palladium-based catalytic approach [2], (b) direct monochromatic photoisomerization [3], and (c) photocatalytic isomerization using iridium catalyst [3]. The state-of-the-art QM analysis allowed us to understand and predict product distribution in each case. [2-4].

The second part of the talk will concern our recent developments of the molecules that can be used as emitters in OLED devices. Exploring the hyperfluorescence (HF) phenomenon, we developed a pair of compounds built from the same donor and acceptor subunits, but with varied communication between ambipolar fragments, that are base for OLED devices that show excellent external quantum efficiency (EQE up to 27%) and a narrow full width at half maximum (40 nm).[5] Another new development includes the family of nitrogen-doped concave polycyclic aromatic hydrocarbons (N-PAHs) of a modular structure that provides the basis for efficient TADF emitters with appreciable EQE.[6-8] QM calculations were challenging in these constructs, as modeling of low S_1 - T_1 gap systems requires elaborate wavefunction-based methods that limit the size of the molecular models that can be subject to computations. Owing to all these limitations, we provided the theoretical basis for the observed photochemical behaviors of the obtained molecules.

Acknowledgements: We acknowledge the support of the National Science Centre via grant no. 2020/39/B/ST4/01952.

1. Hong, J. D. et al. *PNAS* **2022**, 119, e2213911119.
2. Kahremany, S. et al. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 10581.
3. Kahremany, S. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 8125.
4. Kochman, M. et al. *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 8358.
5. Bartkowski, K. et al. *Chem. Sci.* **2022**, 13, 10119.
6. Wagner, J. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202202232.
7. Derkowski, W. et al. *Chem. Com.* **2023**, 59, 2815.
8. Wagner, J. et al. *ACS Appl. Mater. interfaces* **2023**, 15, 37728.



Densymetryczne i akustyczne badania solwatacji morfoliniowych cieczy jonowych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych

Dorota Warmińska, Łukasz Marcinkowski, Adam Kloskowski, Emil Szepiński,
Maciej Śmiechowski

*Gdański Uniwersytet Techniczny, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej,
e-mail: dorwarmi@pg.edu.pl*

W ramach niniejszego wykładu przedstawione zostaną wyniki pomiarów gęstości i prędkości dźwięku, zastosowanych do oceny oddziaływań w roztworach morfoliniowych cieczy jonowych w wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych. Morfoliniowe ciecze jonowe uznawane są za stosunkowo tanie rozpuszczalniki o niskiej toksyczności, które zdecydowanie łatwiej zsyntezować niż ciecze jonowe oparte na kationie imidazoliowym. Ponadto wykazują one wyższą przewodność jonową, wyższą stabilność termiczną oraz niższą lepkość niż imidazoliowe ciecze jonowe. Ciecze te, w postaci czystej lub roztworów, znalazły między innymi zastosowanie jako przeciwutleniacze do olejów smarowych, katalizatory, inhibitory korozji oraz jako elektrolity do akumulatorów litowych.

Przeprowadzone badania obejmowały wodne roztwory morfoliniowych cieczy jonowych zawierających aniony aminokwasów biogennych, takich jak glicyna, L-alanina, L-leucyna oraz L-izoleucyna oraz roztwory morfoliniowych cieczy jonowych opartych na anionie trifluorometylosulfonowym w acetonitrylu (AN), dimetylosulfotlenku (DMSO), *N,N*-dimetylformamidzie (DMF) oraz *N,N*-dimetylacetylamidzie (DMA).

Uzyskane wyniki dowiodły, że o wielkościach termodynamicznych trifluorometylosulfonianów morfoliniowych w danym rozpuszczalniku decyduje przede wszystkim rozmiar kationu, wchodzącego w skład cieczy jonowej. Ponadto oddziaływania typu jon – rozpuszczalnik układają się w szeregu:



W wodnych roztworach aminokwasowych cieczy jonowych na bazie *N*-butylo-*N*-metylomorfoliny oddziaływania jon–rozpuszczalnik są uzależnione głównie od hydrofobowości anionu aminokwasu, która wzrasta wraz ze wzrostem długości jego łańcucha alkilowego lub obecnością grupy metylowej.



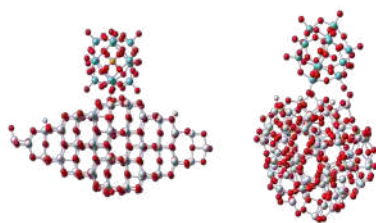
Heteropolikwasy o strukturze Keggina na nośnikach tlenkowych. Obliczenia DFT.

Renata Tokarz-Sobieraj¹, Dorota Rutkowska-Zbik¹, Piotr Niemiec²

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

²*Akademia Tarnowska, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów
e-mail: renata.tokarz-sobieraj@ikifp.edu.pl*

Heteropolikwasy (HPA), znalazły zastosowanie w takich dziedzinach, jak medycyna, chemia materiałowa, kataliza, a w ostatnich latach z powodzeniem stosowane są także w reakcjach fotokatalitycznych. Ich szczególną cechą jest zdolność manipulowania ich cechami molekularnymi (składem, rozmiarem, kształtem, kwasowością i potencjałem redoks), a jednym z czynników mających wpływ na te właściwości są różnorodnie nośniki. W ostatnich latach układy metal-heteropolikwas-TiO₂ z powodzeniem zostały zastosowane w reakcji sprzęgania metanu w temperaturze pokojowej.



Rys.1 Anion Keggina na nanoklastkach TiO₂

W prezentowanej pracy, korzystając z obliczeń teoretycznych, przeanalizowano szereg kompleksów, w których fazę aktywną stanowiły heteropolikwasy wolframowe i molibdenowe o strukturze anionowej Keggina, odpowiednio $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ i $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ osadzone na nanoklastkach tlenku tytanu, TiO₂. Analiza energii i charakteru orbitali granicznych, wielkości przerwy energetycznej czy wreszcie analiza ładunków centrów aktywnych w anionie Keggina pokazała, że wielkości te ulegają zmianie pod wpływem nośnika, a wielkość zmian zależy również od wielkości nanoklastków nośnika. Dodatkowo zbadano i przeanalizowano układy trójskładnikowe, Keggin-TiO₂-Ag pod kątem ich właściwości katalitycznych.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, w ramach projektu Solar-Driven Chemistry numer 2019/01/Y/ST4/00024. RTS gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2024/016966.



Właściwości fizykochemiczne wybranych chinolonów w formie amoniowej cieczy jonowej

Aneta Pobudkowska-Mirecka, Agnieszka Śliwińska, Maciej Malinowski

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
e-mail: aneta.mirecka@pw.edu.pl

W odpowiedzi na niekorzystne właściwości fizykochemiczne oraz biologiczne leków dostępnych lub będących w fazie badań stosowane są różne modyfikacje mające na celu ich poprawę. Jedną z nich jest modyfikacja chemiczna polegająca na utworzeniu soli substancji leczniczej, która wpływa m. in. na zwiększenie rozpuszczalności. Projektowanie i synteza farmaceutyków w formie soli jest jednym z najważniejszych aspektów rozwoju leków. Szacuje się, że 50% wszystkich substancji leczniczych stanowią sole. Proces przekształcenia substancji aktywnej z formy kwasowej lub zasadowej w postać soli jest bardzo prostą metodą modyfikacji związków leczniczych. Substancje lecznicze będące solami mogą oferować wiele zalet w stosunku do ich formy podstawowej. Taka forma może znacząco poprawić właściwości, takie jak: temperatura topnienia (stabilność termiczna), polimorfizm, rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych. Z farmaceutycznego punktu widzenia takie cechy jak entalpia i temperatura topnienia, czy rozpuszczalność stanowią bardzo ważne czynniki decydujące o biodostępności i przyswajalności leku. Z tego powodu praca nad projektowaniem i rozwojem substancji aktywnych w formie soli stanowi ważną dziedzinę w zakresie chemii i farmakologii.

W pierwszej kolejności zsyntezowano cieczy jonowe (ILs) zbudowane z anionów bromkowych i kationów trietyloalkiloamoniowych o zróżnicowanej długości łańcucha węglowego i polarności podstawników. Następnie przeprowadzono modyfikację chemioterapeutyków (API) z grupy chinolonów, takich jak: kwas nalidyksowy w postać soli amoniowej cieczy jonowej z wykorzystaniem kationów pochodzących od otrzymanych soli amoniowych. Tożsamość oraz czystość otrzymanych API-IL potwierdzono analizami ^1H oraz ^{13}C NMR oraz badaniami kalorymetrycznymi, które pozwoliły określić temperaturę i entalpię topnienia oraz ewentualne przemiany termiczne. Przeprowadzono również pełną analizę rozpuszczalności w celu wyznaczenia diagramów fazowych w układach dwuskładnikowych (API-IL + rozpuszczalnik) w funkcji temperatury. Dane eksperymentalne skorelowano przy użyciu modeli termodynamicznych. Zbadano również aktywność antymikrobową przeciw różnym szczepom, np. *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* oraz przeprowadzono testy toksyczności i cytotoxyczności.

Badania stanowił obszerny opis API-IL zarówno pod kątem chemicznym jak i biologicznym. A ich innowacyjny charakter, ze względu na utworzenie nowych substancji oraz ich charakterystykę, stanowi nowe spojrzenie na problem lekooporności bakterii pod wpływem chemioterapeutyków lub antybiotyków.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Politechnikę Warszawską (projekt RND NCHEM 5).

1. D.C. Hooper, J.S. Wolfson, American Society for Microbiology, 1993, 2, 97
2. A. Pobudkowska, A. Śliwińska, K. Nosol, Journal of Solution Chemistry 2021, 50, 652



Charakterystyka płynów roboczych na bazie cieczy jonowych do zastosowań w agregatach absorpcyjnych.

Marta Królikowska, Michał Skonieczny

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
e-mail: marta.krolikowska@pw.edu.pl

Agregaty absorpcyjne są idealnym, ekonomicznym rozwiązaniem przy niezagospodarowanej nadwyżce ciepła technologicznego lub odpadowego. W odróżnieniu od chłodziarek sprężarkowych, wytwarzanie chłodu nie wymaga w nich dostarczenia kosztownej energii elektrycznej.

Jednym z najważniejszych czynników decydujących o skuteczności agregatów absorpcyjnych są właściwości płynów roboczych. W technice chłodniczej stosuje się płyny o dużej różnicy temperatury wrzenia. Proces mechanicznego sprężania zastąpiony jest przez tzw. sprężanie termiczne, będące motorem działania urządzeń absorpcyjnych. Chłodziarki absorpcyjne są coraz bardziej popularne w gospodarkach silnie ukierunkowanych ekologicznie, gdzie ważnym aspektem jest równoległa produkcja chłodu użytkowego do którego wykorzystuje się ciepło odpadowe powstałe przy produkcji energii elektrycznej.

W prowadzonych badaniach proponuje się użycie układów cieczy jonowych z wodą lub etanolem jako nowej generacji płynów roboczych. Obszerna charakterystyka termodynamiczna i fizykochemiczna połączona z symulacją komputerową modelowego układu chłodniczego dostarcza optymistycznych wiadomości. Prowadzone prace badawcze dotyczą obszernej charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej układów {ciecz jonowa + etanol lub woda}, w tym pomiarów równowag fazowych (ciecz – para), efektów cieplnych mieszania, pomiarów gęstości i lepkości w szerokim zakresie temperatury i składu i ciśnienia.^{1,2} Badania eksperymentalne poszerzono o pomiary korozyjności czystych cieczy jonowych w stosunku do miedzi i aluminium, co z użytkowego punktu widzenia jest niezwykle istotnym aspektem. Istotnym podsumowaniem prowadzonych prac jest symulacja modelowego cyklu chłodniczego i wyznaczenie współczynników wydajności chłodniczej oraz cyrkulacji.

Wyniki dotychczas prowadzonych prac badawczych wskazują na wysoki potencjał zastosowania układów cieczy jonowych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Podziękowanie: Badania finansowane są w ramach projektu NChem.4, Nr 504/04846/1020/ 43.122305.

1. M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Padaszyński, J. Chem. Eng. Data 2023, 68, 3377–3397.
2. M. Królikowska, K. Grzeszyk, M. Skonieczny, Fluid Phase Equilib. 2021, 547, 113175.



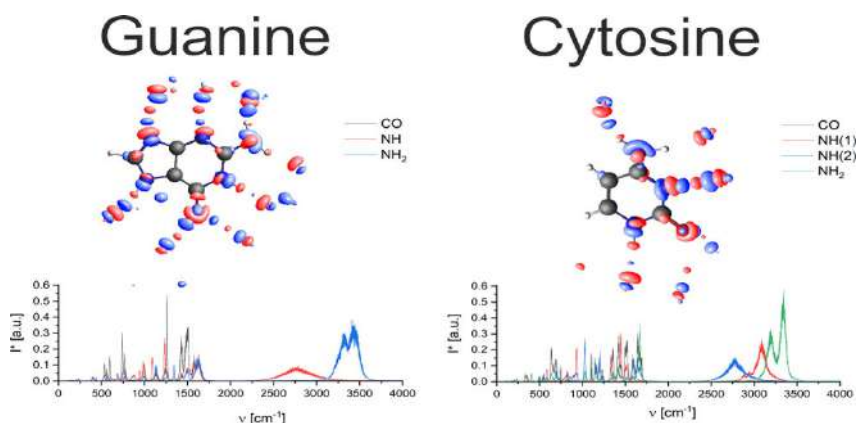
Badanie dynamiki sieci wiązań wodorowych w kryształach molekularnych metodami chemii kwantowej.

Yuliia Didovets^{1,2}, Alicja Mikłas^{1,2}, Leszek M. Malec², Marek Boczar², Mateusz Z. Brela²

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński*
²*Zespół Spektroskopii Molekularnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński*
e-mail: mateusz.brela@uj.edu.pl

Wiązanie wodorowe odgrywa kluczową rolę w układach chemicznych i biochemicznych. W naturze wiązania wodorowe (HB) są odpowiedzialne za tworzenie i właściwości wielu zorganizowanych złożonych struktur, takich jak DNA, błony komórkowe czy układy polimerowe. Właściwości wiązań wodorowych były szeroko badane teoretycznie i doświadczalnie oraz były tematem kilku monografii [1-3].

W opisie układów złożonych istotny jest nie tylko opis siły oraz charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych, ale także ich stabilności przy uwzględnieniu pewnych parametrów fizykochemicznych. W tym celu nieodzowne staje się używanie metod dynamiki molekularnej, która pozwala przeanalizować szereg konformacji. Dodatkowo połączenie metod dynamiki molekularnej z zaawansowaną analizą „po-klatkową” pozwala zbadać zmianę deskryptorów charakteryzujących wybrane oddziaływania międzycząsteczkowe. Metodę to zastosowano w wyjaśnieniu zjawiska polimorfizmu, różnic w temperaturze topnienia kryształów molekularnych, a także interpretacji danych spektroskopowych badanych układów [4-7]. Dodatkowo zaprezentowano i porównano analizy jakościowe oraz ilościowe opisujące charakter wiązań wodorowych.



Rys. 1. Porównanie sieci wiązań wodorowych jakie tworzą guanina (lewy panel) i cytozyna (prawy panel) w kryształach zaprezentowane za pomocą różnicowej gęstości elektronowej oraz obliczonych widm.

1. *Frontiers of Quantum Chemistry*, Eds: Marek J. Wójcik, Hiroshi Nakatsuji, Bernard Kirtman, Yukihiro Ozaki, Springer 2017.
2. *Molecular Spectroscopy: A Quantum Chemistry Approach*, Eds: Y. Ozaki, M.J. Wójcik, J. Popp, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
3. *Spectroscopy and computation of hydrogen-bonded systems*, Eds: M.J. Wójcik, Y. Ozaki, Wiley-VCH, Weinheim, 2023.
4. Mateusz Z. Brela, Marek Boczar, Leszek M. Malec, Marek J Wójcik, Takahito Nakajima, *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018,197, 194-201.
5. Mateusz Z. Brela, Oskar Klimas, Ewa Surmiak, Marek Boczar, Takahito Nakajima, Marek J. Wójcik, *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123, 10757-10763.
6. Leszek, M. Malec Mateusz Z. Brela, Katarzyna M. Stadnicka, *Acta Materialia*, 2021, 116782.
7. Leszek, M. Malec Mateusz Z. Brela, Katarzyna M. Stadnicka, *ChemPhysChem*, 2023, 24(3), e202200517.



Dwuparametrowe modele do opisu równowagi ciec-ciecz w układach dwu- i trójskładnikowych

Tadeusz Hofman

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej
e-mail: tadeusz.hofman@pw.edu.pl*

Zjawisko rozpadu ciekłej mieszaniny na dwie fazy jest powszechnie wykorzystywane w ekstrakcji. Opis modelowy równowagi ciec-ciecz jest niezbędny do wyrażenia zależności pomiędzy stężeniami współistniejących faz – podstawowymi parametrami wymaganymi do projektowania procesu ekstrakcji.

Związki te wynikają z termodynamicznego warunku izoaktywności, który wyprowadza się z uprzednio założonego modelu nadmiarowej funkcji Gibbsa (G^E). Funkcję Gibbsa przedstawia się zwykle za pomocą modeli opartych na teorii siatkowej i wykorzystujących koncepcję stężeń lokalnych. Najczęściej stosowane modele to NRTL [1] i UNIQUAC [2]. Ich zaletą są zarówno podstawy teoretyczne jak i praktyczne możliwości. Są to modele posługujące się dwoma parametrami dla każdej pary składników i w związku z tym umożliwiające przewidywanie właściwości układów wieloskładnikowych na podstawie parametrów binarnych.

Zastosowanie modeli do opisu rzeczywistych układów rodzi wiele problemów, nieporozumień i niejasności, które zwykle nie są powszechnie uświadamiane. Dyskusja na ten temat jest prowadzona [3], ale wiele zagadnień i ograniczeń wciąż wymaga wyjaśnienia. Prezentowana praca przedstawia skutki zastosowań kilku modeli w zależności od stężeń współistniejących faz w izotermicznych mieszaninach dwuskładnikowych. Wynikają stąd przebiegi nadmiarowej funkcji Gibbsa oraz właściwości równowagi ciec-ciecz w układach trójskładnikowych. Niektóre wpływające stąd wnioski wydają się przeczyć utartym poglądom. Trudno w tej chwili stwierdzić, czy są to osobliwości modelu, czy też pewien aspekt rzeczywistości, który jak dotychczas, umknął naszym obserwacjom.

1. H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE Journal* 1968, 14, 135.
2. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE Journal* 1975, 21, 116.
3. A. Marcilla, J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, *Fluid Phase Equilibria* 2017, 433, 243.



Absorpcja ultradźwiękowa oraz termodynamiczna prędkość ultradźwięków w wybranych cieczach jonowych

Katarzyna Kaczmarek¹, Paweł Gancarz^{1,2}, Edward Zorębski¹, Marzena Dzida¹

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Polska*

²*Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Polska*

e-mail: katarzyna.kaczmarek@us.edu.pl

Metoda akustyczna stanowi dokładny i wiarygodny sposób wyznaczania parametrów termodynamicznych dla ośrodków ciągłych tj. współczynnika ściśliwości i izoentropowej i izotermicznej, izobarycznej i izochorycznej pojemności cieplnej oraz ciśnienia wewnętrznego. Metoda ta opiera się na równaniu Newtona-Laplace'a wiążącym prędkość propagacji fali ultradźwiękowej w badanym ośrodku z gęstością badanej substancji i jej ściśliwością izoentropową. Jednakże w obliczeniach można wykorzystać tylko termodynamiczną prędkość propagacji fali ultradźwiękowej. Większość komercyjnie dostępnych przyrządów służy do wyznaczania prędkości grupowej. Ze względu na to, iż prędkość grupowa zrównuje się z prędkością fazową tylko w pewnych ściśle określonych warunkach: przy małych częstotliwościach oraz dla zaniedbywalnej absorpcji ultradźwiękowej, dla ośrodków takich jak ciecze jonowe, w których mogą występować procesy relaksacyjne i tym samym dyspersja prędkości, należy wykonywać pomiary prędkości fazowej [1].

Zgodnie z zaleceniami IUPAC interpretacja wyników prędkości ultradźwięków w badanych ośrodkach może być dokonana jedynie wtedy gdy znany jest obszar relaksacji oraz współczynnik absorpcji badanego ośrodka [1] cytowane w [2]. Z tego względu wykonywanie badań absorpcji ultradźwiękowej jest kluczowym etapem, jednak niestety rzadko wykonywanym. Pierwsza praca dotycząca prędkości propagacji ultradźwięków w cieczach jonowych ukazała się dopiero w 2004 roku [3], natomiast wyznaczenie absorpcji ultradźwiękowej opisano w literaturze po raz pierwszy w 2002 roku [1]. Jak dotąd w literaturze przedmiotu badania absorpcji ultradźwięków zostały opublikowane jedynie dla 18 cieczy jonowych [4].

W niniejszej pracy przeprowadzono badania absorpcji ultradźwiękowej oraz fazowej prędkości propagacji fali ultradźwiękowej dla wybranych imidazoliowych cieczy jonowych. Zaobserwowano, iż w układach, które wykazują relaksację ultradźwiękową, absorpcja ultradźwiękowa maleje ze wzrostem częstotliwości, co związane jest z występowaniem jednego lub kilku procesów relaksacyjnych. Dla przykładu, dyspersja ultradźwięków dla wodorosiarczanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [C₁C₂Im][HSO₄] występuje już przy częstotliwości 10 MHz w temperaturze 293.15 K. Na tej podstawie można wnioskować, iż z dużym prawdopodobieństwem relaksacja wystąpi również dla częstotliwości niższych, zgodnych z zakresem pomiarowych prędkości ultradźwięków, co wyklucza możliwość obliczenia wielkości termodynamicznych. Natomiast w przypadku dicyjanoamidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [C₁C₂Im][N(CN)₂] nie obserwuje się obszaru relaksacyjnego w szerokim zakresie częstotliwości 10-250 MHz i temperatury 293.15-318.15 K, dlatego można w obliczeniach wykorzystać grupową prędkość ultradźwięków.

Praca finansowana z projektu Narodowego Centrum Nauki: **2021/41/B/ST5/00892**.

1. M. Dzida, E. Zorębski, M. Zorębski, M. Żarska, M. Geppert-Rybczyńska, M. Chorążewski, J. Jacquemin, I. Cibulka, Chem. Rev. 2017, 117, 3883-3929
2. A. Bazyleva, J. Abildskov, A. Anderko, O. Baudouin, Y. Chernyak, J. C. de Hemptinne, V. Diky, R. Dohrn, J. E. Richard, J. Jacquemin, J. N. Jaubert, K. G. Joback, U. R. Kattner, G. Kontogeorgis, H. Loria, P. M. Mathias, J. P. O'Connell, W. Schröer, G. J. Smith, A. Soto, S. Wang, R. D. Weir, Pure Appl Chem. 2021, 93, 253-272
3. A. Arce, O. Rodríguez, A. Soto, J. Chem. Eng. Data 2004, 49, 514-517
4. P. Gancarz, Rozprawa doktorska, Właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczone w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków – wpływ budowy, temperatury i częstotliwości, Uniwersytet Śląski w Katowicach, WNSiT, Instytut Chemii, Katowice, 2024



Modelowanie molekularne wybranych perowskitów do możliwych zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych-badania teoretyczne

Alicja Mikłas¹, Mateusz Z. Brela²

¹*Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University*

²*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University*

e-mail: alicja.miklas@doctoral.uj.edu.pl

Ze względu na ciągły wzrost konsumpcji energii oraz stopniowe wyczerpywanie się tradycyjnych źródeł energii pochodzących z paliw kopalnych, znaczne nakłady przeznaczają się na rozwój alternatywnych źródeł energii. Bardzo popularnym i już stosowanym w przemyśle alternatywnym źródłem energii, są panele fotowoltaiczne, które przekształcają energię słoneczną w prąd. Kluczowym elementem paneli fotowoltaicznych, odpowiadającym za absorpcję promieniowania, jest warstwa półprzewodnika. Dla większości obecnie stosowanych paneli fotowoltaicznych warstwą tą zbudowana jest z krzemu. Jednak panele oparte o krzem osiągnęły już swoją maksymalną wydajność konwersji energii świetlnej na elektryczną, dlatego też poszukuje się innych materiałów, które mogą krzem zastąpić. Grupą materiałów, która daje nadzieje na zastąpienie krzemu i dalszy rozwój ogniw fotowoltaicznych to perowskity^[1]. Perowskity to grupa związków o ogólnym wzorze ABX_3 , w którym A to jednododatni kation mogący być nieorganiczny (np. metal Cs^+), lub cały szereg jednododatnich kationów organicznych (np. NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, $C(NH_2)_2CH_3^+$), B dwudodatni kation metalu (np. Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+}), natomiast X jednododatni anion halogenku (np. I, Br) lub współistnienie kilku różnych halogenków^[2]. Skład chemiczny perowskitu silnie wpływa na właściwości fizykochemiczne materiału. Ponadto, wraz ze zmianą składu perowskitu, zmienia się również układ, w którym perowskit krystalizuje. Dlatego też odpowiedni dobór składowych pozwala na dopasowanie właściwości fizykochemicznych materiału w zależności od potrzeb. Możliwe jest takie dobranie składowych perowskitu aby był on materiałem półtransparentnym, co umożliwia budowę półtransparentnych paneli fotowoltaicznych, lub też tandemowych ogniw fotowoltaicznych. Półtransparentne ogniwa fotowoltaiczne mogą znaleźć zastosowanie jako szklane elementy budynków użytkowych, natomiast tandemowe ogniwa fotowoltaiczne składają się z kilku warstw półprzewodnika mogących absorbować promieniowanie z szerszego zakresu spektrum światła niż ogniwo składające się tylko z jednej warstwy półprzewodnika, co może przełożyć się na wzrost wydajności takich ogniw. Przedmiotem prezentowanych badań jest zbadanie wpływu składu chemicznego perowskitu na jego właściwości fizykochemiczne, przede wszystkim parametry komórki elementarnej, jak również na przebieg gęstości stanów i oszacowanie przerwy energetycznej. Praca skupia się przede wszystkim na wpływie kationów A na wyżej wymienione własności. Wszystkie zbadane kationy A były organiczne. Ponadto dla serii kationów organicznych A, zbadano wpływ kationu B i porównano wyniki dla serii kationów B. Wszystkie badania były teoretyczne, przeprowadzone zgodnie z metodologią DFT przy pomocy programu CP2K^[3].

Podziękowanie: Pragnę podziękować Pracownikom ACK Cyfronet oraz PLGrid na dostęp do zasobów obliczeniowych oraz umożliwienie i wsparcie w wykonywaniu obliczeń.

1. J. Zhang, G. Hodes, Z. Jin, L. Shengzhong: All-Inorganic CsPbX₃ Perovskite Solar Cells: Progress and Prospects.; Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58, 15596-15618,
2. D. Zhou, T. Zhou, Y. Tian, X. Zhu, Y. Tu: Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives; Perovskite-Based Journal of Nanomaterials, 2017,
3. T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, V. V. Rybkin, P. Seewald et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations, J. Chem. Phys. 152, 194103 (2020).



Kinetyczna fragmentacja kwasu MBTcA – badanie procesów atmosferycznych z wykorzystaniem metod obliczeniowych DFT

Izabela Kurzydym, Kacper Błaziak

University of Warsaw, Faculty of Chemistry, ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland
Biological and Chemical Research Center, University of Warsaw, ul. Żwirki i Wigury 101,
01-224 Warsaw, Poland
e-mail: i.kurzydym@chem.uw.edu.pl

Aerazol atmosferyczny jest skomplikowaną mieszaniną związków organicznych i nieorganicznych emitowanych zarówno w sposób naturalny, jak i antropogeniczny [1]. Aerozole te mają negatywny wpływ na zdrowie ludzi i mogą być również ważnym czynnikiem odpowiedzialnym za zmiany klimatyczne [2]. Spośród wielu produktów powstających w reakcji monoterpenu zidentyfikowano kwas piniowy (PA) i kwas pinonowy (PNA), które są uważane za markery molekularne starzenia się aerosolu atmosferycznego [3,4]. Kwas 3-metylo-1,2,3-butanotrikarboksylowy (MBTcA) jest również uważany za unikalny marker dla α -pinenu i β -pinenu.



Rys. 1. Schematyczny diagram fragmentacji dla zdeprotonowanego MBTcA.

Informacje strukturalne o cząsteczkach organicznych można uzyskać za pomocą tandemowej spektrometrii mas (MS/MS). Dodatkowym bardzo ważnym elementem analizy reakcji zachodzących w atmosferze, w tym ścieżek fragmentacji, jest analiza teoretyczna z wykorzystaniem modelowania molekularnego. Pozwala to na analizę poszczególnych etapów wraz z identyfikacją stanów pośrednich i przejściowych, co znacznie ułatwia zrozumienie procesów atmosferycznych przebiegających na zasadzie kinetycznie kontrolowanej fragmentacji. Obliczenia teoretyczne przeprowadzono przy użyciu programu Gaussian 16. Geometrie substratów, produktów, stanów przejściowych i wszystkich innych analizowanych cząsteczek zostały zoptymalizowane przy użyciu funkcjonu CAM-B3LYP. Do weryfikacji struktur i odpowiadających im punktów stacjonarnych wykorzystano obliczenia częstości harmonicznych.

Obliczenia kwantowo-chemiczne okazały się cenną metodą odzwierciedlenia właściwych struktur powstałych podczas eksperymentów dysocjacji indukowanej kolizjami pod kontrolą energetyczną (ER-CID, z ang. Energy Energy-Resolved Collision-Induced Dissociation). Struktury jonów powstałych na wskutek fragmentacji, zaproponowane zostały dla istotnego produktu starzenia α -pinenu (kwasu MBTcA) i służyć mogą jako użyteczna baza danych dla technik analitycznych wykorzystywanych w chemii atmosfery i uważa się, że w przyszłości zostanie rozszerzona na inne ważne produkty aerozolowe, w tym inne produkty utleniania monoterpentów (SOA, z ang. Secondary Organic Aerosol).

Podziękowanie: We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016626. We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016626. This work has been financed by the National Science Centre, Poland, grant OPUS 21 no. 2021/41/B/ST10/02748.

1. F. Ashraf, et al., Atmosphere. 2022, 13, 709.
2. M. Hallquist, et al., Atmos. Chem. Phys. 2009, 9, 5155-5236.
3. R. Szmigielski, et al., Res. Lett. 2007, 34, 24.
4. B. Witkowski, et al., Environ. Sci. Technol. 2023, 57, 6040-6051.



Przewidywanie aktywności cytoprotekcyjnej związków indolowych za pomocą algorytmów uczenia maszynowego

Damian Nowak^{1,3}, Rafał Adam Bachorz³, Karolina Babijczuk¹, La Ode Irman Jaya²,
Beata Jasiewicz¹, Lucyna Mrówczyńska², Marcin Hoffmann¹

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań, Polska

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Biologii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 6,
61-614 Poznań, Polska

³Institut Biologii Medycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Lodowa 106, 93-232 Łódź, Polska
e-mail: damian.nowak@amu.edu.pl

Sztuczna inteligencja (SI) jest obecnie fascynującym polem badań, które oferuje możliwości wzmocnienia tradycyjnych metod w badaniach nad zależnością ilościową między strukturą a aktywnością (QSAR) [1,2]. Celem niniejszego badania jest szczegółowa analiza aktywności cytoprotekcyjnej w warunkach stresu oksydacyjnego dla związków opartych na indolu [3]. Dążymy do opracowania modeli SI, które będą skutecznie przewidywać aktywność cytoprotekcyjną oraz tworzyć nowe związki oparte na indolu.

Nasz system SI [2] (Rys. 1) został zaprojektowany do proponowania nowych struktur chemicznych na podstawie związków o znanej aktywności cytoprotekcyjnej [3]. Wykorzystaliśmy różne algorytmy, takie jak las losowy (RF), drzewo decyzyjne (DT), maszyny wektorów nośnych (SVM), K-najbliżsi sąsiedzi (KNN) i wielowymiarowa regresja liniowa (MLR), do budowy modeli przewidywania aktywności cytoprotekcyjnej. Wybór najlepszego modelu, oceniony za pomocą miar jakości, umożliwił przewidywanie aktywności cytoprotekcyjnej nieznanymi wcześniej pochodnymi indolu. Wyniki te zostały następnie zweryfikowane eksperymentalnie *in vitro*.



Rys. 1. Schemat działań pozwalający na stworzenie i utrwalenie najlepszego modelu.

Zaproponowana metoda [2] doprowadziła nie tylko do stworzenia biblioteki nowych związków opartych na indolu o potencjalnej aktywności cytoprotekcyjnej, ale także do opracowania modelu predykcyjnego, bazującego na niewielkiej liczbie deskryptorów molekularnych (cech). Ten model wykazał się znaczną zdolnością do przewidywania aktywności cytoprotekcyjnej na podstawie struktury molekularnej, co zostało potwierdzone eksperymentalnie.

1. Nowak, D.; Bachorz, R.A.; Hoffmann, M. Neural Networks in the Design of Molecules with Affinity to Selected Protein Domains. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 1762.
2. Nowak, D.; Babijczuk, K.; Jaya, L.O.I.; Bachorz, R.A.; Mrówczyńska, L.; Jasiewicz, B.; Hoffmann, M. Artificial Intelligence in Decrypting Cytoprotective Activity under Oxidative Stress from Molecular Structure. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 11349.
3. Kozanecka-Okupnik, W.; Jasiewicz, B.; Pospieszny, T.; Jastrząb, R.; Skrobańska, M.; Mrówczyńska, L. Spectroscopy, molecular modeling and anti-oxidant activity studies on novel conjugates containing indole and uracil moiety. *J. Mol. Struct.* 2018, 1169, 130–137.



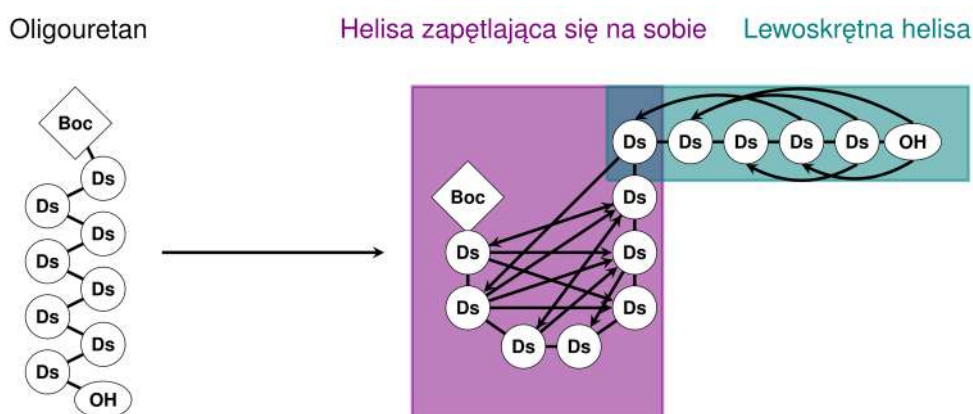
Wgląd w fałdowanie oligourethanów metodami dynamiki molekularnej: Wpływ długości łańcucha i stereosekwencji

Kasper Witruk¹, Róża Szweda², Tadeusz Andruniów¹

¹Institut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska,
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Laboratorium Programowalnych Polimerów, Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet Adama
Mickiewicza, ul. Wieniawskiego 1, 61-712 Poznań

Postępy w rozwoju technologii polimeryzacji, które nastąpiły w ostatnich latach, pozwalają na coraz dokładniejszą kontrolę nad uzyskiwanymi łańcuchami, otwierając drogę do nowych zastosowań, od przechowywania informacji, przez katalizę, po zastosowania medyczne takie jak dostarczanie leków [1]. Dzięki niedawnemu osiągnięciu pełnej kontroli nie tylko nad dyspersją i sekwencją merów, ale też ich stereokonfiguracją, możliwym stało się projektowanie abiotycznych makrocząsteczek, o funkcjonalnościach zbliżonych do biomakromolekuł [2]. Poprzez zastosowanie protokołu Wielokrotnego Symulowanego Wyżarzania – Dynamiki Molekularnej [3], przeskanowano przestrzeń konformacyjną oligomerów różniących się długością i stereokonfiguracją bloków budulcowych w celu zrozumienia jak te czynniki będą wpływać na produkty fałdowania, czego przykład przedstawiono na rysunku 1. Uzyskanie dobrego poziomu zrozumienia na podstawie trajektorii z dynamiki molekularnej, było możliwe dzięki połączeniu analiz: klastrowania przestrzeni konformacyjnej indywidualnych merów metodą DBSCAN [4] w celu identyfikacji stanów konformacyjnych, oraz konstrukcji łańcuchów Markova, wzorowanych na Modelach Stanu Markova [5]. Ostatecznie rozważania zostały uzupełnione o analizy map wiązań wodorowych.



Rys. 1. Schemat procesu fałdowania isotaktycznego dodekameru oligourethanowego.

Podziękowanie: Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), oraz Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego (<https://www.pcass.pl>). Badania zrealizowane przy wsparciu finansowym z projektu: OPUS LAP No 2021/43/I/ST4/01294.

1. Laurent, E. et al. In *Macromolecular Engineering*; JWS, Ltd: 2022, pp 1–34.
2. Szweda, R. *Prog Polym Sci* 2023, 145, 101737
3. Hao, G.-F. et al. *Sci. Rep.* 2015, 5, 15568
4. Ester, M. et al. In *Proc. 2nd Int. Conf. on Knowledge Discovery and Data Mining*, AAAI Press: 1996, pp 226–231
5. Brooke E. et al. *J Am Chem Soc* 2018 140 (7), 2386-2396



Czy nanofluidy jonowe wykazują powiększoną izobaryczną pojemność cieplną? O poszukiwaniach Świętego Graala nanofluidów jonowych słów kilka

Krzysztof Cwynar¹, Anna Kolanowska¹, Katarzyna Kaczmarek¹, Sławomir Boncel^{2,3},
Marzena Dzida¹

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice*

²*Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, NanoCarbonGroup,
Politechnika Śląska, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice*

³*Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska, Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice
e-mail: krzysztof.cwynar@us.edu.pl*

Nanofluidy jonowe (ang. Ionanofluids, INFs) są stabilnymi dyspersjami nanocząstek w cieczach jonowych. Dodatek nanocząstek, w tym wielościennych nanorurek węglowych (ang. Multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs), ponad wszelką wątpliwość, powoduje wzrost przewodnictwa cieplnego oraz lepkości. Badania prowadzone wokół izobarycznej pojemności cieplnej takich układów niestety nie udzielają jednoznacznej odpowiedzi na pytanie jaki jest wpływ nanostruktur na izobaryczną pojemność cieplną INFs. W literaturze przedmiotu bardzo wiele jest przykładów wzajemnie sprzecznych wyników.

MWCNTs wykazują niższą izobaryczną pojemność cieplną od cieczy jonowych, zatem brak istotnych wzrostów izobarycznej pojemności cieplnej nie jest zaskakujący, co potwierdzają nasze badania przeprowadzone dla ponad 60 nanofluidów jonowych na bazie różnych cieczy jonowych, takich jak tiosiarczany 1-etylo-3-etyloimidazoliowy, oraz dla wielu rodzajów nanostruktur węglowych.

Funkcjonalizacja MWCNTs może być sposobem na zwiększenie izobarycznej pojemności cieplnej MWCNTs, co w efekcie może doprowadzić do wzrostu izobarycznej pojemności samych nanofluidów jonowych zawierających funkcjonalizowane MWCNTs. Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wyznaczono izobaryczną pojemność cieplną MWCNTs funkcjonalizowanymi takimi grupami jak: NH₂, CHO, czy COOH. Istotnie, MWCNTs-NH₂ wykazują większą izobaryczną pojemność cieplną od niefunkcjonalizowanych MWCNTs o 29% (w temperaturze 298,15 K).

Model opisujący izobaryczną pojemność cieplną nanofluidów jonowych uwzględniający istnienie nanowarstwy cieczy jonowej zaadsorbowanej na powierzchni nanocząstek został poddany krytycznej analizie. Wykazano, że nanowarstwa nie może mieć istotnego wpływu na izobaryczną pojemność cieplną nanofluidów jonowych.

Praca była wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki. Numer grantu 2021/41/B/ST5/00892.



Adsorpcja diklofenaku na funkcjonalizowanych powierzchniach grafenowych – badania teoretyczne

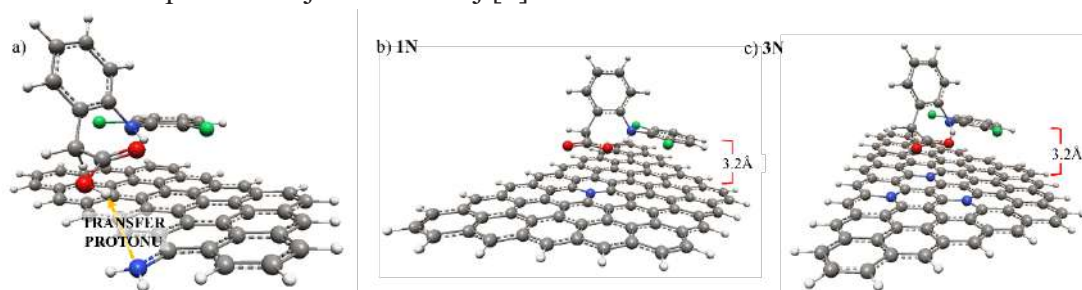
K. Kowalska¹, T.J. Bandosz², D.A. Giannakoudakis³, P. Borowski¹, M. Barczak¹

¹UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Teoretycznej,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin,

²Department of Chemistry and Biochemistry, The City College of New York,
160 Convent Avenue, New York, NY, 10031, USA,

³Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece
e-mail: karina.kowalska188@gmail.com

Usuwanie farmaceutyków i ich metabolitów z wody jest wciąż obiektem wielu badań [1,2]. W ramach tej tematyki przeprowadzono badania teoretyczne nad adsorpcją diklofenaku z roztworów wodnych na funkcjonalizowanych powierzchniach grafenowych w oparciu o eksperyment *in silico*. Diklofenak należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych, występuje najczęściej w formie dobrze rozpuszczalnej soli sodowej [3].



Rys. 1. Kompleks utworzony w wyniku adsorpcji anionu diklofenaku na reprezentatywnym fragmencie powierzchni grafenowej a) funkcjonalizowanej sprotonowaną grupą NH_3^+ wraz z zaznaczonym kierunkiem transferu protonu b),c) zawierającym defekty w postaci czwartorzędowych atomów azotu.

Obliczenia przeprowadzono na poziomie teorii **DFT/B3LYP-D3** [4,5] z zastosowaniem baz funkcyjnych 6-311++G**, 6-31G** zarówno w fazie gazowej, jak i fazy wodnej (stosując model PCM [6]). Zastosowano metodę reprezentatywnego fragmentu powierzchni grafenowej funkcjonalizowanej szeregiem grup (w formie niesprotonowanej i sprotonowanej) przyłączonych do jej krawędzi (Rys.1a). Rozważono również powierzchnie zawierające w strukturze defekty w postaci czwartorzędowych atomów azotu (Rys.1b,c). Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie energii stabilizacji ΔE kompleksów anion diklofenaku-adsorbent.

Wyższe wartości ΔE uzyskano dla układów w fazie gazowej, a uwzględnienie w obliczeniach obecności rozpuszczalnika powoduje znaczny spadek ΔE zwłaszcza dla układów zawierających w strukturze sprotonowane grupy funkcyjne. Cząsteczki wody nie będą konkurować z tym farmaceutykiem o miejsca aktywne na powierzchni adsorbentu, ponieważ ΔE dla układów z diklofenakiem są znacznie wyższe od ΔE uzyskanych dla kompleksów z wodą [7]. Adsorpcja diklofenaku w dużej mierze wynika z oddziaływań natury dyspersyjnej. Zaobserwowano także transfer protonu od grupy funkcyjnej do anionu diklofenaku (Rys.1a).

1. F. Poorshrbaf Ghabi, et al., Iran J. Chem. Chem. Eng. 2020, 39, 141
2. M.J. Ahmed, J. Environ. Management 2017, 190, 274
3. I.M. Jauris, et al., Phys. Chem. 2016, 18, 1526
4. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648
5. S. Grimme, et al., J. Comput. Chem. 2011, 32, 1456
6. J. Tomasi, et al., Chem. Rev. 2005, 105, 2999
7. K. Kowalska, et al., Carbon 2023, 215, 118443



Modelowanie kompleksów miedzi(I) jako molekularnych fotouczulaczy reakcji redukcji CO₂

Joanna Zams^{1,2}, Marcin Andrzejak²

¹ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-384 Kraków

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: joanna.zams@doctoral.uj.edu.pl.

Fotokatalityczna redukcja CO₂ przyciąga w ostatnich latach rosnące zainteresowanie. Niezbędnym elementem w tym procesie jest fotouczulacz, aktywujący katalizator poprzez jego fotoredukcję. Znanymi i efektywnymi związkami pełniącymi tę rolę są metaloorganiczne kompleksy metali szlachetnych, takich jak iryd, ren czy ruten.^[1] Ze względu na ich wysoki koszt, do wielkoskalowych zastosowań poszukuje się tańszych, a podobnie skutecznych zamienników. Heteroleptyczne kompleksy miedzi(I) Cu(I)(N[^]N)(P[^]P) jawią się jako obiecująca grupa związków, mogących pełnić rolę fotosensybilizatorów w procesie redukcji CO₂. Znane są już pierwsze tego typu układy, których fotokatalityczne działanie zostało potwierdzone eksperymentalnie^[2], jednakże szczegółowy mechanizm ich działania jest ciągle przedmiotem badań. Poznanie go jest konieczne aby racjonalnie modyfikować znane układy w celu poprawy ich wydajności i stabilności.

Obok eksperymentalnych badań metodami spektroskopowymi i elektrochemicznymi coraz szerzej stosowane są metody chemii kwantowej, dające komplementarne informacje i wspomagające interpretacje wyników eksperymentów. Badania kompleksów miedzi(I) stosowanych jako fotouczulacze są jednak trudne ze względu na duże rozmiary i skomplikowaną strukturę chemiczną tych związków. Wielkość cząsteczek ogranicza wachlarz dostępnych metod obliczeniowych niemal wyłącznie do metod opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT). Metody te jednak odznaczają się wysoką niepewnością względem tych własności kompleksów miedzi(I), które czynią je dobrymi fotosensybilizatorami (rozbudowane, nienasycone ligandy organiczne oraz stany wzbudzone o dużym udziale przeniesienia ładunku).^[3]

Aby umożliwić postęp prac teoretycznych należy zatem opracować wiarygodne, a jednocześnie wydajne podejście do teoretycznego opisu fotochemii kompleksów miedzi(I). W tym celu porównałam różne metody oparte o teorię funkcjonału gęstości (najpopularniejszą – TDDFT, a także rzadziej stosowane podejścia: ROKS i Δ SCF), oraz szereg funkcjonałów korelacyjno-wymiennych pod kątem opisu stanu podstawowego jak i najniższych singletowych i trypletowych stanów wzbudzonych. Analiza wyników oraz porównanie z dostępnymi danymi eksperymentalnymi pozwoliło określić zależność przewidywań teoretycznych od konstrukcji funkcjonału (w szczególności udziału nielokalnej wymiany). Uzyskane metodami DFT rezultaty zestawiałam następnie z wynikami zaawansowanych obliczeń metodą qsGW-BSE^[4], która pozwala uniezależnić obliczone wartości energii i intensywności wzbudzeń elektronowych od wyboru funkcjonału korelacyjno-wyemennego. Uzyskane wnioski pozwalają przypuszczać, że proces fotosensybilizacji przez kompleksy miedzi (I) zachodzi ścieżką redukcijną, jednak silniejsze wnioski będą możliwe po potwierdzeniu przewidywań DFT poprzez aktualnie prowadzone obliczenia *ab initio*.

Dziękuję Infrastrukturze PLGrid za umożliwienie skorzystania z zasobów obliczeniowych.

1. Yamazaki, Y., Takeda, H. & Ishitani, O, J. Photochem. Photobiol. C, 2015, 25, 106-137
2. L. Lou Garcia et al., Chem. Eur. J., 2020, 26, 9929-9937
3. Cohen A.J. et al., Chem. Rev. 2012, 112, 289–320
4. Förster A., J Chem Theory Comput. 2022, 18(11), 6779-6793



Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy adamsytem oraz wodą na podstawie obliczeń DFT oraz symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello

Tobias Klöffel^{1,2}, Stanisław Popiel³, Bernd Meyer¹, Paweł Rodziewicz^{1,4}

¹Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM) and Computer Chemistry Center (CCC),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Nögelsbachstr. 25, 91052 Erlangen, Niemcy

²Erlangen National High Performance Computing Center (NHR@FAU),

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Martensstr. 1, 91058 Erlangen, Niemcy

³Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, Polska

⁴Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska

e-mail: pawel.rodziewicz@ujk.edu.pl

W trakcie II Wojny Światowej wytworzone zostały ogromne ilości broni chemicznej, które nie zostały użyte w trakcie działań wojennych. Podczas Konferencji Poczdamskiej podjęto decyzję o likwidacji zapasów broni chemicznej, które, w dużym stopniu, składały się z amunicji wypełnionej bojowymi środkami trującymi (BŚT). Sposobem na pozbycie się problemu broni chemicznej, było jej zatopienie, między innymi, w Morzu Bałtyckim. W obecnej chwili, zatopiona amunicja chemiczna, o łącznej masie około 70 000 ton, stanowi ogromne zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz ludzi wykorzystujących Bałtyk w celach rekreacyjnych lub innych, takich jak, rybołówstwo czy miejsce budowy instalacji podwodnych.

Jednym z najczęściej zatapianych w Bałtyku bojowych środków trujących był adamsyt (chlorek fenarsazyny), który jest arsenoorganicznym związkiem chemicznym stosowanym, między innymi, jako gaz łzawiący i oznaczany skrótowo jako DM. Analiza zatopionych w Bałtyku BŚT za pomocą metod eksperymentalnych jest bardzo trudna i niebezpieczna a badania takie, mogą przeprowadzać wyłącznie, wyznaczone w tym celu, jednostki badawcze. Alternatywą a także uzupełnieniem dla badań eksperymentalnych mogą być badania teoretyczne z użyciem metod obliczeniowych opartych na mechanice kwantowej. Jak pokazały wyniki naszych wcześniejszych badań [1,2], można skutecznie wyjaśniać mechanizmy procesów chemicznych, zachodzących dla BŚT w wodzie, z użyciem statycznych obliczeń opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz za pomocą symulacji metodą dynamiki molekularnej *ab initio*.

Cząsteczka adamsytu zawiera w sobie wiązanie As-Cl, którego trwałość jest kluczowa dla procesu neutralizacji DM. Badania teoretyczne dotyczyły analizy parametrów strukturalnych w odniesieniu do izolowanej cząsteczki adamsytu oraz jej kompleksów z wodą o różnej stechiometrii. Oprócz tego, obliczone zostały wartości energii wiązania oraz oddziaływania dla poszczególnych kompleksów, co pomogło w zrozumieniu roli cząsteczek wody w procesie neutralizacji adamsytu. Uzyskane, za pomocą metody DFT, lokalne oraz globalne minima energii, pozwoliły na dokładną analizę wyników symulacji metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello, gdzie badane były właściwości czasowo-rozdzielcze, takie jak na przykład, czasy życia utworzonych wiązań wodorowych.

Podziękowanie: Przedstawione badania wykonano w ramach projektu OPUS nr 2017/25/B/ST4/02662 oraz FOR 1878 (funCOS) finansowanego przez Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Autorzy dziękują także Erlangen Regional Computing Center za czas obliczeniowy.

1. T. Klöffel, M. Kozłowska, S. Popiel, B. Meyer, P. Rodziewicz, J. Hazard. Mater. 2021, 402, 123503

2. T. Klöffel, D. Gordon, S. Popiel, J. Nawala, B. Meyer, P. Rodziewicz, Process Saf. Environ. Prot. 2023, 172, 105



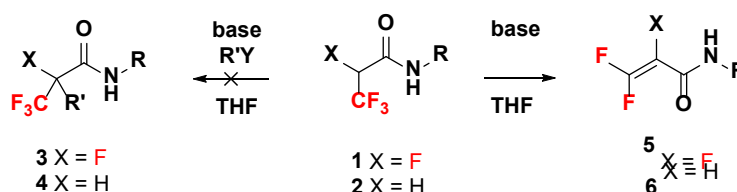
Obliczenia kwantowo-chemiczne stanów przejściowych reakcji difluorowanych akceptorów Michaela uzyskanych podczas syntezy α , β -nienasyconych fluorowanych i niefluorowanych amidów

Wojciech Jankowski, Monika Bilska-Markowska, Marcin Kaźmierczak, Marcin Hoffmann

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: w.jankowski@amu.edu.pl

Reakcja Michaela, polegająca na addycji nukleofilowej karboanionu do nienasyconych związków zawierających grupę odciągającą elektrony, jest jednym z najskuteczniejszych narzędzi do generowania wiązań węgiel-węgiel i węgiel-heteroatom¹.



Rys. 1. Nieoczekiwane otrzymanie geminalne difluorowyninyłowe akceptory Michaela.

Badacze z Zakładu Syntezy i Struktury Związków Organicznych na Wydziale Chemii UAM ustalili, że otrzymane przez nich związki z grupy geminalnych difluorowinyli okazały się być dobrymi akceptorami w późniejszej reakcji addycji Michaela. Otrzymane przez nich produkty reakcji pozwoliły mi na przeprowadzenie obliczeń pozwalających ustalić stany przejściowe tych reakcji. Obliczenia dotyczyły wieloetapowych reakcji 3,3,3-trifluoro- i 2,3,3,3-tetrafluoro-*N*-podstawionych propanamidów z tert-butylo lub *n*-butylo litem. Wyjściowe struktury eksperymentalnie otrzymanych substratów oraz produktów zostały zoptymalizowane z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) przy użyciu metody ω B97XD oraz bazy6-31+G(d)²⁻³. By znaleźć możliwe ścieżki reakcji przeprowadzone zostały skany energii potencjalnej przy kontrolowaniu jednej lub dwóch odległości międzyatomowych z użyciem metody QST3⁴. Dla wszystkich zidentyfikowanych w trakcie obliczeń punktów stacjonarnych wykonane zostały obliczenia częstości drgań⁵. Wszystkie obliczenia wykonane zostały z wykorzystaniem programu Gaussian 16⁶.

Przeprowadzone obliczenia potwierdziły przebieg eksperymentalnie przeprowadzonych reakcji. Otrzymane zostały stany przejściowe reakcji. Umożliwiły również zobrazowanie zoptymalizowanych substratów, stanów przejściowych oraz produktów badanych reakcji.

Podziękowanie: Obliczenia zostały wykonane w Poznańskim Centrum Superkomputerowo-Sieciowym.

1. Reznikov, A. N.; Klimochkin, Y. N., Recent Developments in Highly Stereoselective Michael Addition Reactions Catalyzed by Metal Complexes. *Synthesis* 2020, 52, 781-795.
2. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10 (44), 6615-6620.
3. Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A Complete Basis Set Model Chemistry. I. The Total Energies of Closed-shell Atoms and Hydrides of the First-row Elements. *J. Chem. Phys.* 1988, 89 (4), 2193-2218.
4. Peng, C.; Bernhard Schlegel, H. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. *Israel Journal of Chemistry* 1993, 33 (4), 449-454.
5. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* 2005, 105 (8), 2999-3094.
6. Frisch, et al, Gaussian~16 Revision C.01, 2016.

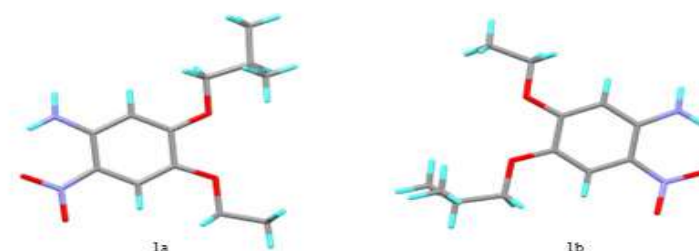


Badanie właściwości niesymetrycznie podstawionych 4,5-dialkoksy-2-nitroanilin za pomocą metod spektroskopowych i teoretycznych

Karina Synowiec^a, Marek Boczar^a, Jarosław Grolik^a

^aUniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: karina.synowiec@student.uj.edu.pl

Celem badań była synteza i zbadanie właściwości fizykochemicznych dwóch izomerów konstytucyjnych 4,5-dialkoksy-2-nitroanilin. Związki różnią się jedynie położeniem grup alkoksylowych – etoksyłowej i izobutoksyłowej.



Rys. 1 Struktury 4-etoksy-5-izobutoksy-2-nitroaniliny (1a) i 4-izobutoksy-5-etoksy-2-nitroaniliny (1b).

Analiza zarejestrowanych i obliczonych teoretycznie absorpcyjnych widm elektronowych i oscylacyjnych obu związków, zapewnia wgląd w korelację pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami spektroskopowymi.

W obliczeniach metodą dynamiki molekularnej Borna-Oppenheimera z użyciem metody DFT zaimplementowanej w pakiecie CP2K^[2] wykorzystano literaturowe struktury krystaliczne związków^[1]. Obliczenia własności wzbudzonych stanów singletowych z uwzględnieniem efektów rozpuszczalnikowych wykonano metodami mechaniki kwantowej używając metody TDDFT w pakiecie Gaussian09^[3].

W celu określenia wpływu wiązania wodorowego na strukturę oscylacyjną widm IR związków porównano teoretyczne widma IR otrzymane z trajektorii momentów dipolowych poddanych transformacji Fouriera oraz otrzymanymi z analizy wibracyjnej z widmami eksperymentalnymi.

Doświadczalne widma IR badanych związków pozostają w dobrej zgodności z teoretycznymi widmami otrzymanymi różnymi metodami. Porównując je, można jedynie wnioskować o występowaniu wiązań wodorowych w strukturze krystalicznej badanych związków. Obliczenia energii kolejnych stanów singletowych, szczegółowa analiza wyników obliczeń oraz wizualizacja orbitali, pozwoliły na przypisanie poziomów HOMO i LUMO pomiędzy którymi zachodzą przejścia.

Podziękowanie: Eksperyment numeryczny był możliwy dzięki wykorzystaniu zasobów obliczeniowych na systemie Ares w ACK Cyfronet AGH w ramach grantu plghb11.

1. Grolik, J. et al. Regioselective Synthesis of the 4,5-Dialkoxy-2-Nitroanilines Bearing Two Different Alkoxy Substituents. *Tetrahedron Lett* **2022**, *99*, 153830.
2. Thomas D. Kühne, et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep: Efficient and accurate electronic structure calculations. *The Journal of Chemical Physics* [Internet]. 2020 May;152(19):194103.
3. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.



Badanie wpływu rozpuszczalników na struktury helikalne polimerów o zdefiniowanej sekwencji

Maksymilian Szatko¹, Sara Kozub, Tadeusz Andruniów¹, Róża Szweda²

¹*Institut Materialów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska*

²*Laboratorium Programowalnych Polimerów, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Wieniawskiego 1, 61-712 Poznań, Polska*

Polimery o określonej sekwencji (SDP) to wszechstronne makrocząsteczki wyróżniające się jednolitą strukturą i precyzyjnie zdefiniowaną sekwencją monomerów¹. Ta cecha upodobnia je do biopolimerów i umożliwia SDP wykazywanie zaawansowanych funkcji, w tym zdolności do fałdowania i selektywnego wiązania się z docelowymi ligandami². Rozległa biblioteka abiotycznych monomerów dodatkowo zwiększa potencjał SDP, umożliwiając precyzyjne dostosowanie właściwości polimerów do różnych zastosowań, szczególnie w kontekstach niebiologicznych.

W naszym badaniu określamy wpływ rozpuszczalników na strukturę helikalną oligourethanów, stosując zarówno metody teoretyczne, jak i eksperymentalne. Wykorzystując metodę dynamiki molekularnej, oceniamy charakter konformacyjny oligourethanów w różnych typach rozpuszczalników. Walidacja eksperymentalna jest przeprowadzana przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Nasze wyniki wskazują na silną korelację między parametrami rozpuszczalnika a stanem konformacyjnym oligourethanów. W szczególności obserwujemy, że rozpuszczenie oligourethanów w niepolarnych rozpuszczalnikach sprzyja fałdowaniu do struktury helikalnej, co sugeruje potencjalną drogę do naśladowania funkcji naturalnych polimerów w abiotycznym środowisku.

Podziękowanie: R.S., M.S. (stypendium NCN) dziękują Narodowemu Centrum Nauki w Polsce (1/43/I/ST4/01294) za wsparcie finansowe. Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu zasobów udostępnionych przez Wrocławskie Centrum Sieciowe i Superkomputerowe (<http://wcss.pl>).

1. E. Laurent, R. Szweda, J. F. Lutz, *Macromolecular Engineering* 2022, 1.
2. M. Szatko, W. Forysiak, S. Kozub, T. Andruniów, R. Szweda, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2024



Funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych krokiem w kierunku ultranowoczesnych nanofluidów jonowych

Krzysztof Cwynar¹, Anna Kolanowska¹, Sławomir Boncel^{2,3}, Marzena Dzida¹

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Szkolna 9, 40-006 Katowice*

²*Wydział Chemii, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii, NanoCarbonGroup, Politechnika Śląska, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice*

³*Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska, Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice
e-mail: krzysztof.cwynar@us.edu.pl*

Nanofluidy jonowe (ang. Ionanofluids, INFs) są stabilnymi dyspersjami nanocząstek w cieczach jonowych. Dodatek długich wielościennych nanorurek węglowych (ang. multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs) do cieczy jonowych, prowadzi to pożądanego wzrostu przewodnictwa cieplnego oraz do, niekoniernie oczekiwanego, drastycznego wzrostu lepkości (warto zauważyć, że wpływ nanorurek węglowych na izobaryczną pojemność cieplną pozostaje nierozstrzygnięty). Zdolność do funkcjonalizacji powierzchni nanorurek węglowych w różnoraki sposób odkrywa zupełnie nowy wymiar możliwości projektowania oraz tworzenia nanofluidów jonowych o wysokim przewodnictwie cieplnym oraz umiarkowanej lepkości.

W tym celu, tiosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([EMIm][SCN]) został wybrany jako ciecz bazowa oraz kilka typów MWCNTs takich jak: MWCNTs-CHO, MWCNTs-NH₂, MWCNTs-melamina(mel), żeby otrzymać nanofluidy jonowe o procencie wagowym nanorurek nie większym niż 3.0%wag. Przewodnictwo cieplne oraz właściwości reologiczne otrzymanych INFs zostały zbadane w temperaturze 298,15 K.

Wyniki pokazują, możliwym jest uzyskanie nanofluidów jonowych z wysokim przewodnictwem cieplnym oraz umiarkowanie niską lepkością. Generalnie, mniejsze grupy funkcyjne takiej jak -NH₂ wykazują nieco większe przewodnictwo cieplne kosztem nieco większej lepkości. [EMIm][SCN] + 1,0%wag. MWCNTs-NH₂ wykazuje wzrost przewodnictwa cieplnego o 22% przy wzroście lepkości o 47%, natomiast dla układu [EMIm][SCN] + 1,0%wag. MWCNTs-mel zaobserwowano wzrost przewodnictwa cieplnego o 17% przy wzroście lepkości o 31%. Jednocześnie, eksperyment przemieszania amplitudą wykazał, że układ [EMIm][SCN] + 1,0%wag. MWCNTs-NH₂ posiadał około 500 razy wyższy moduł zachowawczy niż [EMIm][SCN] + 1,0%wag. MWCNTs-mel w temperaturze 298,15 K. To pokazuje, że wewnętrzna struktura nanofluidów jonowych różni się drastycznie od siebie, gdzie nanofluidy jonowe zawierające MWCNTs-NH₂ wykazują znacznie większy udział właściwości lepkosprężystych.

Dzięki zastosowaniu różnych typów funkcjonalizacji nanorurek węglowych możliwe jest otrzymanie nanofluidów jonowych o pożądanym właściwościach.

Praca była wspierana finansowo przez Narodowe Centrum Nauki. Numer grantu 2021/41/B/ST5/00892.



Zanieczyszczenia powietrza w pomieszczeniach zamkniętych – badania teoretyczne nad mechanizmem adsorpcji

K. Kowalska¹, T.J. Bandosz², D.A. Giannakoudakis³, P. Borowski¹, M. Barczak¹

¹UMCS, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Teoretycznej,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin,

²Department of Chemistry and Biochemistry, The City College of New York,
160 Convent Avenue, New York, NY, 10031, USA,

³Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece
e-mail: karina.kowalska188@gmail.com

Codzienne życie człowieka jest związane z przebywaniem w różnych pomieszczeniach zamkniętych, np. dom, szkoła, biuro. Zatem zasadnym pozostaje troska o bardzo dobre warunki funkcjonowania w tych miejscach. W literaturze anglojęzycznej funkcjonuje pojęcie *indoor air pollutants* [1], które odnosi się do grupy związków obecnych wewnątrz pomieszczeń, negatywnie wpływających na ludzkie zdrowie. Należą do nich m.in., formaldehyd, aceton, akroleina, które są wykorzystywane np. do produkcji materiałów budowlanych, wykończeniowych, czy też mebli będących elementami powierzchni użytkowych. Warto wspomnieć, że ich wpływ na ludzki organizm jest zależny od czasu ekspozycji oraz stężeń wspomnianych zanieczyszczeń powietrza – mogą one wywoływać drobne podrażnienia (m.in. skóry, oczu), ale także przyczyniać się do poważnych problemów zdrowotnych związanych z chorobami nowotworowymi [2]. W ramach przeprowadzonych badań teoretycznych podjęto próbę analizy oddziaływań wspomnianych związków z funkcjonalizowanymi powierzchniami grafenowymi oraz konkurencyjności ich adsorpcji względem wody w oparciu o eksperyment *in silico*.

Badania prowadzono na poziomie teorii **DFT/B3LYP-D3** [3,4] z zastosowaniem bazy funkcyjnej 6-311++G**. W trakcie obliczeń wykorzystano metodę reprezentatywnego fragmentu powierzchni grafenowej o skończonym rozmiarze funkcjonalizowanej szeregiem grup funkcyjnych przyłączonych do krawędzi wspomnianego fragmentu [5]. Uzyskane dane pozwoliły na wyznaczenie energii stabilizacji (tzn. ujemnej wartości energii dysocjacji) dla układów powstałych w wyniku adsorpcji wspomnianych zanieczyszczeń oraz cząsteczki wody. Pozwoliło to na określenie konkurencyjności adsorpcji na modyfikowanych powierzchniach grafenowych.

Uzyskane wyniki badań pokazują, że mechanizm adsorpcji oparty na słabych oddziaływaniach międzycząsteczkowych (np. wiązania wodorowe) nie jest wystarczająco skuteczny do eliminacji tego rodzaju zanieczyszczeń. Dodatkowo uzyskane dane wskazują, że cząsteczki wody oraz analizowanych związków będą konkurować ze sobą o miejsca aktywne na powierzchni grafenu (niewielkie różnice w energiach stabilizacji). Jednakże możliwa jest również adsorpcja chemiczna – związana z wytworzeniem wiązania kowalencyjnego między analizowanymi cząsteczkami zanieczyszczeń a powierzchnią grafenu w temperaturze pokojowej. W przypadku acetonu i akroleiny bariery energetyczne są wyższe w porównaniu do adsorpcji chemicznej formaldehydu [5] na powierzchniach grafenowych funkcjonalizowanych grupą hydroksylową – wynoszą kolejno ok. 13 kcal mol⁻¹, 8 kcal mol⁻¹, 2.5 kcal mol⁻¹ (różnice w strukturze analizowanych cząsteczek). Proces desorpcji ze względu na wysoką barierę energetyczną wymaga np. zastosowania wyższych temperatur. Warto również wspomnieć, że w trakcie badań potwierdzono kooperatywny charakter wiązań wodorowych.

1. V.V. Tran, et al., Int. J. Environ. Res. Public Health 2020, 17, 2926
2. G.D. Nielsen, P. Wolkoff, Arch. Toxicol, 2010, 84, 423
3. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648
4. S. Grimme, et al., J. Comput. Chem. 2011, 32, 1456
5. K. Kowalska, et al., Carbon 2023, 215, 118443



Teoretyczne modelowanie procesu degradacji kationów karbazoliowych w środowisku alkalicznym

Olga Żurowska, Mercedes Kukułka, Maria Rózga, Artur Michalak

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: olga.zurowska@doctoral.uj.edu.pl*

Stabilność soli amoniowych jest niezbędna dla ich skutecznego zastosowania w membranach alkalicznych ogniw paliwowych. Tradycyjne ścieżki degradacji, takie jak eliminacja Hoffmanna i substytucja nukleofilowa (SN2) są głównymi mechanizmami degradacji tych soli. Jednakże badania eksperymentalne wykazały^{1,2}, że sole N,N-diarylokarbazoliowe ulegają degradacji poprzez alternatywny mechanizm: transfer pojedynczego elektronu (SET) połączony ze sprzężeniem rodnikowym. Analizie poddano również wpływ podstawników, badając serię związków z różnymi grupami w pozycji para pierścienia fenylowego.

Obliczenia wykonane metodami DLPNO-CCSD(T), MP2 oraz DFT zostały zastosowane do opisu struktury elektronowej i właściwości kationów N,N-diarylokarbazolu w systemach odpowiadających badanym eksperymentalnie. Wyniki te potwierdzają proponowany mechanizm SET i wykazują dobrą korelację z eksperymentalnie uzyskaną stabilnością.

Podziękowania:

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, Grant UMO-2022/04/Y/ST4/00154 (M-ERA. NET 3 Call 2022).

Dziękujemy Polskiej Infrastrukturze Komputerów Dużej Mocy PLGrid (Centra HPC: ACK Cyfronet AGH, WCSS) za udostępnienie sprzętu komputerowego i wsparcie w ramach grantu obliczeniowego nr. PLG/2023/016368.

Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

1. Nansi Gjineci, Sinai Aharonovich, Dario R. Dekel, and Charles E. Diesendruck *Eur. J. Org. Chem.* 2020, 3161–3168
2. Nansi Gjineci, Sinai Aharonovich, Sapir Willdorf-Cohen, Dario R. Dekel, and Charles E. Diesendruck, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 49617–49625



Zaawansowane grafowe sieci neuronowe do przewidywania temperatury topnienia cieczy jonowych: integracja najnowocześniejszych technik i nowatorskich metod podziału danych

Adrian Racki, Kamil Paduszyński

*Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska,
e-mail: adrian.racki2.dokt@pw.edu.pl*

Dokładne przewidywanie temperatur topnienia cieczy jonowych (IL) stanowi istotne wyzwanie w nauce o materiałach. W tej pracy przedstawiamy zaawansowaną architekturę grafowych sieci neuronowych (GNN), która wykorzystuje zaawansowane komponenty, takie jak warstwy typu graph pool, warstwy normalizacyjne oraz adaptacyjne warstwy odczytujące. Używamy obszernej, aktualnej bazy danych IL oraz wprowadzamy nowatorską metodologię podziału danych opartą na odciskach molekularnych (molecular fingerprints) i systematycznym próbkowaniu, aby zapewnić zrównoważone i reprezentatywne zbiory uczące i testowe. Nasz model wykazuje lepszą dokładność przewidywania w porównaniu z tradycyjnymi metodami, pokazując potencjał sieci grafowych w rozwoju komputerowych metod przewidywania właściwości materiałów.

Podziękowanie: Badania sfinansowane ze środków projektu NChem.5 realizowanego na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.



Związki kompleksowe Cu(I) w sztucznej fotosyntezie-badania teoretyczne

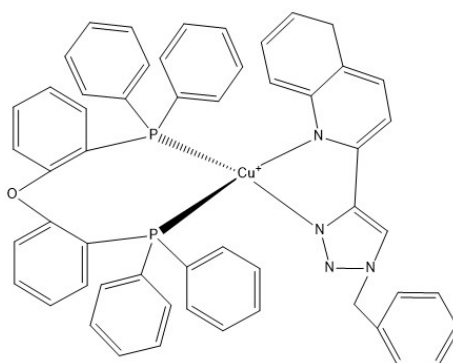
Alicja Mikłas¹, Mateusz Z. Brela²

¹Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University

²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University

e-mail: alicja.miklas@doctoral.uj.edu.pl

Przez ostatnie dziesięciolecie głównym źródłem energii jest spalanie paliw kopalnych co skutkuje ogromną produkcją CO₂, więc również wysokim stężeniem tego gazu w atmosferze. Znaczne nakłady inwestowane są w rozwój sztucznej fotosyntezy jako alternatywnego źródła energii. Sztuczna fotosynteza ma naśladować naturalną fotosyntezę występującą w przyrodzie, więc, przede wszystkim, przekształcać CO₂ w bardziej przyjazne dla środowiska produkty. Ze względu na skomplikowanie procesów, sztuczną fotosyntezę dzieli się na mniej skomplikowane procesy, z których wyróżnia się absorpcję promieniowania oraz, w zależności fotouczulacza, albo utlenianie wody, albo redukcję CO₂^[1]. Układ reakcyjny w sztucznej fotosyntezie składa się z fotosensybilizatora, katalizatora oraz donora i akceptora elektronów. Jedną grupą związków, która aktywnie badana jest jako możliwy fotosensybilizator w sztucznej fotosyntezie to związki kompleksowe miedzi(I)^[2]. Kompleksy Cu(I) mogą być zastosowane jako fotosensybilizatory w sztucznej fotosyntezie, ponieważ absorbują promieniowanie z odpowiedniego zakresu energetycznego, wykazują wydajną luminescencję, odpowiednie długości czasów życia stanów wzbudzonych, ponadto są relatywnie tanie i w zgodzie z nurtem zielonej chemii. Praca ta skupia się zbadaniu, przy pomocy metod chemii obliczeniowej, wpływu struktury ligandów na właściwości fizykochemiczne kompleksów Cu(I) mogących być zastosowane w sztucznej fotosyntezie. W sztucznej fotosyntezie wyróżnić można ścieżkę utleniającą (w której utlenia się woda) oraz redukującą (w której redukuje się dwutlenek węgla). To, którą ścieżkę podejmie układ, zależy od właściwości fizykochemicznych fotouczulacza. Silny wpływ na właściwości fotouczulacza ma skład chemiczny i struktura ligandów. Strukturami często występującymi w ligandach są elektronegatywne i posiadające wolne pary elektronowe atomy tlenu lub azotu oraz pierścienie benzenowe. Praca ta skupia się na kompleksach z dwoma różnymi zestawami ligandów o różnym składzie chemicznym oraz różną geometrią dla danego składu chemicznego. Wszystkie badania były teoretyczne, zgodnie z metodologią DFT przy pomocy programu Amsterdam Density Functional (ADF)^[3]. Oddziaływania między ligandami, a atomem centralnym w badanych kompleksach wykonano przy pomocy metody ETS-NOCV^[4].



Rys. 1. Przykład kompleksu Cu(I) jako możliwego fotosensybilizatora w sztucznej fotosyntezie.

1. C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller: "Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes", ACS Catal. 2019, 9, 2091-2100,
2. S. Berardi, S. Drouet, L. Francás, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A. Llobet: "Molecular artificial photosynthesis", Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 7501.
3. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and T. Ziegler, Chemistry with ADF, J. Comput. Chem., 2001, 22, 931.
4. Mitoraj, M., Michalak, A., Ziegler, T., Journal of Chemical Theory and Computation, 2009, 5, 962



Teoretyczne badanie oddziaływań międzycząsteczkowych z udziałem atomu halogenu, chalkogenu bądź pnikogenu w kompleksach molekularnych Pd i Pt

Beata Kizior¹, Aneta Jezierska², Wiktor Zierkiewicz¹

*Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27 Wrocław*

Uniwersytet Wroclawski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: beata.kizior@pwr.edu.pl

Jednym z głównych zagadnień chemii teoretycznej jest opis układów stabilizowanych oddziaływaniem niekowalencyjnym typu dziury σ (wiązaniem halogenowym, chalkogenowym oraz pnikogenowym), które mają zastosowanie w różnych dziedzinach nauki [1,2]. Okazuje się, że oddziaływania te cechują się szerokim zakresem energii sięgającym od kilku do kilkudziesięciu kcal/mol [3], a ich natura może mieć różnoraki charakter (np. może być zdominowana przez udział oddziaływania elektrostatycznego, dyspersyjnego czy też związanego z przeniesieniem ładunku. W niniejszych badaniach pokazano, że natura wiązań halogenowych, chalkogenowych oraz pnikogenowych w kompleksach Pd i Pt zawierających fenantrolinę w dużej mierze oparta jest na składowej energii oddziaływania elektrostatycznego [4]. W ramach przeprowadzonych badań otrzymane zostały charakterystyki parametrów strukturalnych, topologicznych, energetycznych oraz spektroskopowych dla badanych układów. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykonane zostały za pomocą metody DFT [5,6]. Zastosowanie dynamiki molekularnej w schemacie Cara i Parrinello [7] pozwoliło na opis zmian w zachowaniu oddziaływań niekowalencyjnych w analizowanych kompleksach Pt w funkcji czasu.

Podziękowanie: Autorzy dziękują centrom superkomputerowym (Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe WCSS, Poznańskie Centrum Superkomputerowo-Sieciowe PCSS, Akademickie Centrum Komputerowe Cyfronet-Kraków) za przyznany czas obliczeniowy i możliwość przechowywania danych.

1. L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.J. Langton, B.R. Mullaney, *Chem. Rev.* 2015, 115, 7118-7195.
2. R. Kampes, S. Zechel, M.D. Hager, U.S. Schubert, *Chem. Sci.*, 2021, 12, 9275-9286.
3. P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 11178-11189.
4. W. Zierkiewicz, B. Kizior, M. Michalczyk, A. Jezierska, S. Scheiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023, 25, 26172-26184.
5. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-B871.
6. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133-A1138.
7. R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 2471-2474.

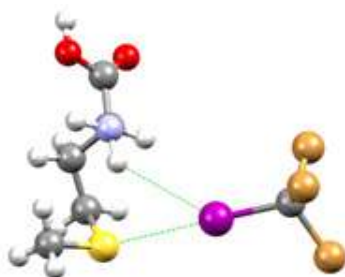


Opis teoretyczny wiązań halogenowych w wybranych układach modelowych o znaczeniu biologicznym

Kamil Wojtkowiak¹, Aneta Jezierska¹

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: kamil.wojtkowiak@uwr.edu.pl

Wiązania halogenowe stanowią jedno z najistotniejszych oddziaływań niekowalencyjnych występujących w układach biologicznych [1, 2]. W oparciu o wyniki symulacji statycznych przy użyciu Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT) w formułacji Kohna-Shama scharakteryzowano wybrane wiązania halogenowe w układach modelowych pochodnych metioniny oraz pochodnych metoksypropanu z cząsteczkami halonów [3]. Na podstawie otrzymanych wyników oszacowano wpływ wielkości atomów stanowiących donor oraz akceptor wiązań halogenowych na ich energetykę, deskryptory wywodzące się z metod QTAIM oraz NBO, jak również parametry geometryczne [4, 5]. Symulacje w schemacie dynamiki molekularnej Borna-Oppenheimera pozwoliły na zbadanie wpływu temperatury oraz przyczynków entropowych na stabilność badanych układów w fazie gazowej.



Rys. 1 Układ modelowy metioniny oraz CBr₃I. Zielonymi przerywanymi liniami zaznaczono międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe oraz wiązanie halogenowe.

Kieruję podziękowania w stronę centrów obliczeniowych WCSS, PCSS, ACK Cyfronet oraz LUMI (za pośrednictwem infrastruktury PLGrid) za dostęp do infrastruktury, godziny obliczeniowe, a także możliwość archiwizacji danych.

1. Wilcken, R.; Zimmermann, M. O.; Lange, A.; Zahn, S. J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 2307–2315.
2. Wilcken, R.; Zimmermann, M. O.; Lange, A.; Joerger, A. C.; Boeckler, F. M.. J. Med. Chem. 2013, 56, 1363–1388.
3. Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. 1965, 140, A1133–A1138.
4. Bader, R. Atoms in Molecules: A Quantum Theory; Clarendon Press: Oxford, 1994.
5. Weinhold, F.; Klein, R. A. Chem. Educ. Res. Pract. 2014, 15, 276–285.



Interactions of organic peroxides with plasticizers studied using DFT methods

Brunon Pruski¹, Wojciech Jankowski², Renata Długosz^{1,2},
Marcin Hoffmann², Henryk Koroniak²

¹*Oxytop Sp. z o. o., Antoninek 2, Stęszew 62-060, Poland*

²*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
Poznań 61-614, Poland
e-mail: biuro@oxytop.pl*

Organic peroxides and mixtures containing them are used as accelerators, activators, catalysts, hardeners, and initiators. These compounds are available in solid, liquid, or paste forms. They can be explosive, corrosive, and toxic, posing significant fire hazards due to their strong oxidizing properties. Organic peroxides can decompose rapidly or explosively when exposed to heat, friction, mechanical shock, or contamination with incompatible materials. Organic peroxides are widely used in the plastics and rubber industries as they are a source of free radicals that initiate a variety of polymerization reactions [2]. However, they pose potential hazards. Some materials, such as phthalate esters, do not react with organic peroxides and are often used to dilute them. Dilution makes unstable peroxides safer to produce, handle, and use. The main aim of this work was to investigate how organic peroxides are stabilized by plasticizers used in the production of organic peroxides. To achieve this goal, quantum-chemical calculations were performed for the interacting molecules of the plasticizer and peroxide at the ω B97XD/6-31+G(d) level as recommended by Chai and Head-Gordon [3].

As an example of a real, commercially available product, the interactions between 2,2-dihydroperoxybutane and dimethyl phthalate were studied. Our quantum-chemical studies showed that the plasticizer not only dilutes the peroxide but, more importantly, the interactions between these molecules have a significant directional hydrogen bonding character. The commonly used dimethyl phthalate demonstrated significant stabilization of the peroxide (about -15 kcal/mol) due to hydrogen bonds. Thus, the activation energy for the decomposition of 2,2-dihydroperoxybutane (approximately 30 kcal/mol) will be higher due to the additional substrate stabilization by the plasticizer, reducing the likelihood of explosive decomposition [4].

Acknowledgements: The research was conducted using the PL-Grid infrastructure and funded by NCBR under project number POIR.01.01.01-00-0913/19-00.

1. K.M. Luo, J.G. Chang, S.H. Lin, C.T. Chang, T.F. Yeh, K.H. Hu, C.S. Kao The criterion of critical runaway and stable temperatures in cumene hydroperoxide reaction *J. Loss Prev. Process Ind.*, 14 (2001), pp. 229-239.
2. J.D. Chai, M. Head-Gordon Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008), pp. 6615-6620..
3. W. Jankowski, R. Długosz, B. Pruski, H. Koroniak, M. Hoffmann On the stabilization of organic peroxides by plasticizers: Quantum chemical study on interactions of 2,2-dihydroperoxybutane with dimethyl Phthalate, *J. Mol. Struct.* 1261, (2022) art. no 132864.



Zastosowanie metod topologii kwantowej do opisu stanów wzbudzonych porfiryn

Munavvar Husain¹, Dorota Rutkowska-Zbik², Tatiana Korona¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska

²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
e-mail: dorota.rutkowska-zbik@ikifp.edu.pl

Porfiryny to układy, których podstawę stanowi układ czterech pierścieni pirolowych, połączonych w pierścień makrocykliczny. Mogą w swoim centrum koordynować jony metali. Ich najbardziej znanymi pochodnymi są cząsteczki hemu, witamina B₁₂ czy też chlorofil. Syntetyczne porfiryny wykorzystywane są w katalizie homogenicznej i jako foto-uczulacze w materiałach fotowoltaicznych. Ich pełna charakterystyka wymaga nie tylko analizy struktury elektronowej stanów podstawowych, ale również ich stanów wzbudzonych. Aby zrozumieć podstawy fizyczne wzbudzeń elektronowych nie wystarczy jedynie zbadanie położenia poziomów energetycznych cząsteczek. Wielkością, która może być dodatkowo wyznaczona wraz z energią, jest np. gęstość ładunku. W ostatnich dekadach zaproponowano wiele modeli badania gęstości ładunku dla cząsteczek w stanach podstawowych opartych na Chemicznej Topologii Kwantowej (Quantum Chemical Topology, QTC) [1,2], jednak ostatnio zaczęto również stosować te metody do opisu stanów wzbudzonych. Celem naszych badań jest zastosowanie metod QTC do charakterystyki zarówno do stanu podstawowego, jak i wzbudzonego i pokazujemy, że metodologia stosowana dotychczas głównie do stanów podstawowych cząsteczek może być stosowana również do stanów wzbudzonych. Przedstawiamy analizę gęstości elektronowej uzyskanej z obliczeń CASSCF (Complete-Active-Space Self-Consistent Field) i TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) porfiry i porfiryny kobaltu(II) oraz ich pochodnych z atomami wodoru podstawionymi przez fluor i pokazujemy, że kilka wielkości pochodnych, takich jak laplasjan lub tensor naprężeń gęstości, jest wrażliwych na zmiany wywołane wzbudzeniem elektronowym cząsteczek, jak i ich modyfikacją chemiczną i może być użytych do badania tych zjawisk.

Podziękowanie: Praca wykonana została w ramach projektu nr 2021/43/B/ST4/02969 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

1. R.F.W. Bader. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, (1990).
2. T. Lu and F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. J. Comp.Chem., 33, 580-592, (2012).

Sekcja 07

Polimery i chemia materiałów





Biopolimery – związki wielkocząsteczkowe do zadań specjalnych

Beata Podkościelna

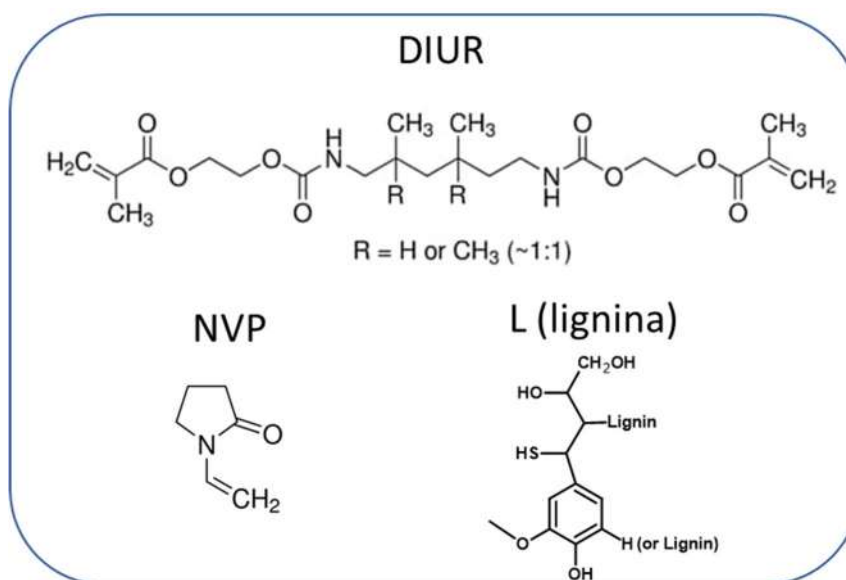
*Katedra Chemii Polimerów, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin,
e-mail: beata.podkoscielna@mail.umcs.pl*

Biopolimery, to naturalne związki wielkocząsteczkowe, które pełnią kluczowe role w przyrodzie, są biodegradowalne i w pełni odnawialne, co czyni je bardzo interesującą alternatywą dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych.

Biopolimery to wyjątkowe substancje, stworzone przez naturę, które są w stanie sprostać różnorodnym wymaganiom środowiskowym i biologicznym. Związki te, pełnią w naturze różne istotne funkcje, m.in. DNA przechowuje informację genetyczną, białka, czy polisacharydy, takie jak celuloza i skrobia, które są kluczowe dla struktury roślin i magazynowania energii. Pomimo tak wielu zalet ich potencjał nadal nie jest w pełni wykorzystywany [1-3].

Obecnie, gdy zmagamy się z wyzwaniami związanymi z zanieczyszczeniem i degradacją środowiska naturalnego, biopolimery oferują alternatywę dla tradycyjnych, syntetycznych polimerów. Dzięki ich biodegradowalności i biokompatybilności, możemy tworzyć produkty, które są bardziej przyjazne dla środowiska i bezpieczne dla zdrowia człowieka. Tylko czy biopolimery są w stanie zastąpić polimery syntetyczne?

Celem prezentowanych badań jest przedstawienie najnowszych osiągnięć w temacie zastosowania wybranych biopolimerów (celuloza, lignina, skrobia) do syntezy funkcjonalnych materiałów polimerowych opartych na metakrylanach. Szczególna uwaga poświęcona będzie ostatnim badaniom dotyczącym syntezy polimerowych powłok ochronnych na bazie dimetakrylanu diuretanu (DIUR), N-winylo-2-pirrolidonu (NVP) oraz przemysłowej ligniny kraft i analitycznej ligniny alkalicznej (L) [4].



Rys. 1. Struktura chemiczna pochodnych użytych do syntezy powłok polimerowych.

1. T. Jiang, Q. Duan, J. Zhu, H. Liu, L. Yu, Adv. Ind. Eng. Polym. Res. 2020, 3, 8
2. A. Das, N. Sit, Starch-Stärke, 2012, 73, e2000227
3. N. Wang, C. Li, D. Miao, H. Hou, Y. Dai, Y. Zhang, W.WangInt. J. Biol. Macromol, 2023, 251, e126200
4. M. Goliszek, O. Hosseinaei, A. Matwiczuk, B. Podkościelna, Ind. Crops Prod, 2024, 214, 118536.



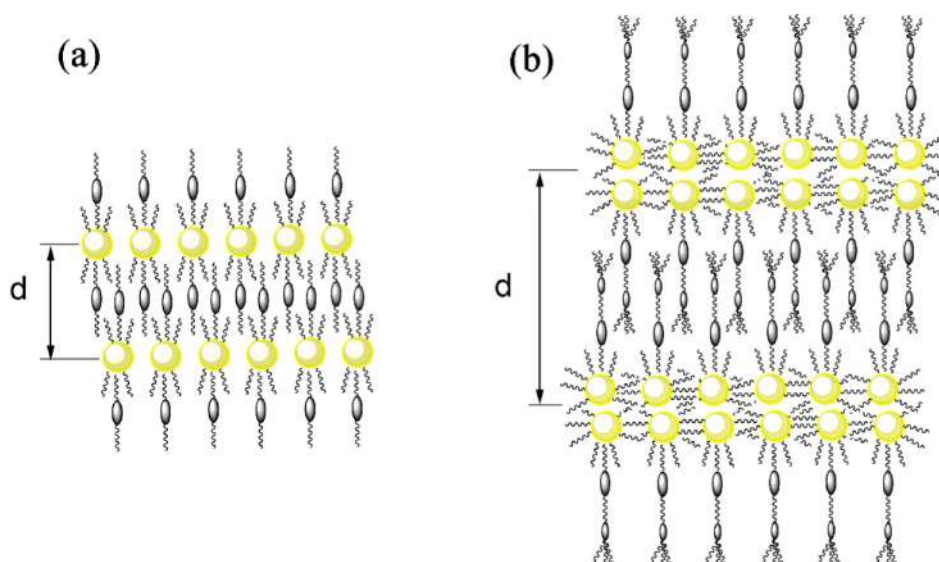
Wpływ budowy ligandów mezogenicznych na uporządkowanie organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych

Joanna M. Wolska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: jokos@chem.uw.edu.pl

Zastosowanie ligandów ciekłokrystalicznych, jako związków odwracalnie reagujących na czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura czy pole elektromagnetyczne, do powierzchniowych modyfikacji nanocząstek metali prowadzi do uzyskania nanomateriałów hybrydowych, których dobrze zdefiniowane struktury mogą być ściśle kontrolowane.

Prezentowane badania obejmują syntezę nanomateriałów hybrydowych złożonych z monodispersyjnych nanokryształów (NP Au, QD InP/ZnS) zmodyfikowanych powierzchniowo za pomocą ligandów mezogenicznych. Do powierzchni nanocząstek zostały przyłączone ligandy ciekłokrystaliczne o budowie monomerycznej i dimerycznej.



Rys. 1. Model organizacji nanomateriałów w fazie lamelarniej dla hybrid zbudowanych z a) ligandów monomerycznych oraz b) ligandów dimerycznych

Uzyskane materiały zostały poddane badaniom fizykochemicznym takim jak: POM, SAXS, TEM. W zależności od zastosowanych ligandów nanomateriały wykazują dalekozasięgowe uporządkowanie w struktury lamelarne tworzące mono- i dwuwarstwy złożone z nanocząstek. Pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak temperatura czy światło ultrafioletowe nanomateriały ulegają dynamicznej nanosegregacji w subwarstwy składające się z odmiennych fragmentów budulcowych, tworzą warstwy o bardzo rzadkim poprzecznym ułożeniu (transverse mode) czy odwracalnie zmieniają odległości pomiędzy subwarstwami nanocząstek.

1. J.M. Wolska, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, E. Gorecka, *Soft Matt.*, 2013, 9, 3005
2. J. M. Wolska, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, E. Gorecka, *Chem. Comm.* 2014, 50, 7975
3. S. Parzyszek, D. Pocięcha, J.M. Wolska, W. Lewandowski, *Nanosc. Adv.*, 2021, 3, 5387
4. J.M. Wolska, A. Błażejewska, M. Tupikowska, D. Pocięcha, E. Górecka *RSC Adv.*, 2021, 11, 9568



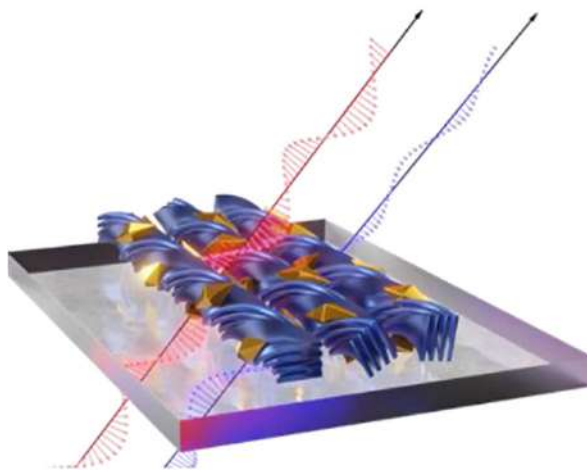
Nanomateriały organiczne i nieorganiczne do fotoniki chiralnej

Wiktor Lewandowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Materiały organiczne wykazujące możliwość tworzenia struktur uporządkowanych, takich jak ciekłe kryształy, pozwalają na tworzenia zaawansowanych kompozytów. Szczególnie interesujące jest wykorzystanie materiałów, które wykazują chiralność, a przez to umożliwiają selektywną emisję lub detekcję światła spolaryzowanego kołowo. Są one niezbędne dla rozwoju technologii holografii, szybszej komunikacji, obrazowania medycznego czy kryptografii. W naszej pracy zajmujemy się opracowaniem chemicznych metod uzyskiwania takich materiałów, wzmacniania ich właściwości przez dodawanie nanocząstek metali i półprzewodników (NP), oraz zaawansowanymi analizami fizykochemicznymi.

W ciągu ostatnich dwóch lat podjęliśmy trzy wyzwania, o których opowiem w trakcie wykładu. Po pierwsze, opanowaliśmy kontrolę nad rozmiarem, kształtem, składem i chemią powierzchni NP, zapewniając ich chemiczną kompatybilność z organicznymi materiałami. Dzięki temu możemy tworzyć różnorodne kompozyty nieorganiczno-organiczne. Umożliwia to łączenie nanocząstek z ciekłymi kryształami (LC), polimerami czy MOFami w sposób kontrolowany, zapewniając równomierne rozłożenie NP w matrycy. Drugim wyzwaniem, było opracowanie materiałów silnie oddziałujących ze światłem, wykazujących dichroizm kołowy i kołowo spolaryzowaną luminescencję (Rysunek 1) [1,2]. Opracowana przez nas metoda łączenia LC z NP okazała się uniwersalna i skalowalna, a także pozwoliła na dynamiczne zmiany struktury materiału. Ostatnim elementem było wykorzystanie faktu responsywności układów LC-NP do „wdrukowywania chiralności”. Dzięki niej, możemy dowolnie determinować kierunek skrętu helis LC, a przez to właściwości optyczne materiału, co otwiera drogę do zastosowań takich jak np. przeciwdziałanie fałszerstwom [3].



Rys. 1. Schemat chiralnego nanokompozytu utworzonego z ciekłych kryształów (niebieskawe helikalne nanowłókna) i złotych nanopartykuł (żółte nano dwupiramidy). Taka struktura wykazuje chiralne właściwości optyczne.

Podziękowanie: Projekt częściowo wspierany przez grant OPUS 2019/35/B/ST5/04488 finansowany przez NCN.

1. S. Parzyszek, J. Tessarolo, A. Pedraza-Tardajos, A. M. Ortuno, M. Baginski, S. Bals, G. H. Clever, W. Lewandowski, *ACS Nano*, 16, 2022, 18472.
2. D. Grzelak, M. Tupikowska, D. Vila-Liarte, D. Beutel, M. Bagiński, S. Parzyszek, M. Gora, C. Rockstuhl, L. M. Liz-Marzán, W. Lewandowski. *Advanced Functional Materials*, 32, 2022, 2111280.
3. P. Szustakiewicz, F. Powala, D. Szepke, W. Lewandowski, P.W. Majewski, *Advanced Materials* 36, 2024, 2310197.



Badania elektrochemicznego utleniania akrydanu i perymidyny; otrzymywanie nowych materiałów przewodzących

Patryk Janasik¹, Pavel Chulkin^{1,2}, Mieczysław Łapkowski^{1,2,3}, Małgorzata Czichy^{*1,2}

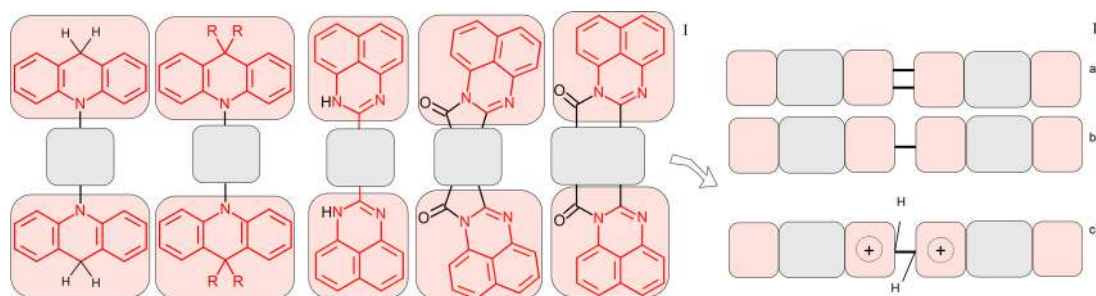
¹Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. ks. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Polska;

²Politechnika Śląska, Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej CONE, ul. Konarskiego 22b, 44-100 Gliwice, Polska;

³Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Polska

e-mail: malgorzata.czichy@polsl.pl

Utleniająca (elektro)polimeryzacja monomerów heterocyklicznych to najczęściej proces sprzęgania, gdzie w pierwszym etapie ma miejsce addycja kationorodników monomeru a następnie deprotonacja σ -dimerów, które jako π -dimery ulegają (elektro)utlenieniu itd. Czasami w polimerze π -sprzężenie może zostać przerwane na skutek obecności wiązań nieodprotonowanych, przyczyniając się do formowania dodatkowych centrum redoks. Przewodnictwo elektryczne materiału ma jednak najczęściej charakter mieszany, gdzie na jego wielkość wpływają różne elementy strukturalne (π -sprzężenie, stabilne centra redoks, grupy ulegające dysocjacji, stany polaronowe itd.) oraz warunki zewnętrzne (utleniacz/reduktor, pole elektryczne, fala elektromagnetyczna itd.). Elektropolimeryzacja rzadko jest wykorzystywana na szerszą skalę, szczególnie gdy monomery mogą reagować tworząc różne typy połączeń. Niemniej jednak należy zaznaczyć, że kontrola ta jest na tyle wystarczająca, by umożliwić precyzyjną polaryzację monomeru w celu wytworzenia określonego stopnia utlenienia, rozładowanie produktów pośrednich oraz umożliwia uzyskanie powtarzalności kluczowej własności aplikacyjnej polimeru (np. określonej pojemności elektrycznej jako warstwy akumulującej ładunek w superkondensatorze w szerokim oknie potencjałowym) [1]. Przedstawiamy nasze ostatnie badania dotyczące reaktywności segmentów akrydanu i perymidyny w monomerach dwufunkcyjnych (rys. 1). Celem badań była identyfikacja mechanizmu elektropolimeryzacji tej nowej grupy monomerów. Dobór odpowiednich prekursorów i zastosowane warunki (m.in. materiał elektrody, rozpuszczalnik, wartość potencjału polaryzacji) mogą doprowadzić do wytworzenia polimerów o częściowym udziale połączeń drabinkowych, ale także polimerów redoks czy polimerów o charakterze mieszanym (rys. 1) [2,3].



Rys. 1. Przykłady struktur badanych monomerów (I): fragmenty struktur polimerowych (II):struktura drabinkowa (a), wiązania pojedyncze (b), wiązanie nieodprotonowane, stabilne centra redoks (c),

Podziękowanie: Badania zrealizowane dzięki wsparciu finansowemu NCN (No 2021/41/B/ST5/03221).

1. M. Czichy, P. Wagner, P. Janasik, D.L. Officer, M. Lapkowski, *Materials* 2021, 14(9), 2167
2. M. Czichy, H. Zhylitskaya, P. Zassowski, M. Navakouski, P. Chulkin, P. Janasik, M. Lapkowski, M. Stępień, *Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124(26), 14350–14362
3. P. Janasik, R. Motyka, P. Chulkin, M. Czichy, D. Janasik, J. Vella, C. Tollemache, J. Travas-Sejdic, M. Lapkowski, *Electrochimica Acta* 2024, 144115



Supramolekularne materiały polimerowe o właściwościach antybakteryjnych i przeciwgrzybiczych

Marek Brzeziński¹, Weronika Gonciarz², Bartłomiej Kost¹, Bartosz Kopka¹, Małgorzata Baško¹,
Magdalena Chmiela²

¹Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk,

²Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Łódzki

e-mail:marek.brzezinski@cbmm.lodz.pl

Supramolekularne struktury polimerowe tworzą się poprzez odwracalne wiązania pomiędzy ich komponentami, co pozwala na otrzymanie materiałów o właściwościach czułych na bodźce zewnętrzne, takie jak pH, temperatura czy światło. Jednym z przykładów takich materiałów są zastosowane w naszych badaniach hydrożele supramolekularne, które można otrzymać z prostych i tanich składników, np. poli(alkoholu winylowego) z kwercetyną (Q) [1]. Działanie antybakteryjne i przeciwgrzybicze uzyskano dzięki obecności Q w matrycy hydrożelowej. Aktywność hydrożeli zbadano wobec czterech szczepów bakterii (zarówno Gram-ujemnych, jak i Gram-dodatnich) oraz czterech szczepów drożdży, także takich które odporne są na zwykle stosowane leki przeciwgrzybicze.

Innym przykładem supramolekularnych materiałów są mikrocząstki, które można tak projektować, aby uwalniały substancje aktywne w pożądanym miejscu zmiany chorobowej lub infekcji. W tym celu metoda suszenia rozpyłowego została zastosowana do otrzymania mikrocząstek zdolnych do enkapsulacji żywych prątków (*Mycobacterium bovis* BCG) oraz jednocześnie ich uwalniania w warunkach pH naśladujących środowisko żołądka (kwaśne) lub jelita (zasadowe) [2]. Wykazano ich biokompatybilność zarówno *in vitro*, jak i *in vivo* na modelu świnki morskiej (*Cavia porcellus*). Planowane jest zastosowanie takich mikrocząstek do leczenia zakażenia bakteriami *Helicobacter pylori*.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki SONATA 18, UMO-2022/47/D/NZ7/01097.

1. B. Kopka, B. Kost, J. Wrześniewska, K. Rajkowska, S. Kadłubowski, A. Kunicka-Styczyńska, A. Baryga, W. Gonciarz, M. Basko, M. Brzeziński, Supramolecular poly(vinyl alcohol)-based hydrogels containing quercetin for bacterial and fungal elimination, *Eur. Polym. J.* 187 (2023) 111881.
2. W. Gonciarz, M. Brzeziński, W. Orłowska, P. Wawrzyniak, A. Lewandowski, V.H.B. Narayanan, M. Chmiela, Spray-dried pH-sensitive chitosan microparticles loaded with *Mycobacterium bovis* BCG intended for supporting treatment of *Helicobacter pylori* infection, *Sci. Rep.* 14 (2024) 4747. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-55353-6>.



Sorbenty impregnowane do recyklingu metali.

Grzegorz Wójcik, Karolina Zinkowska, Zbigniew Hubicki

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii UMCS,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.
e-mail: grzegorz.wojcik2@mail.umcs.pl.*

Duże zapotrzebowanie na elektronikę użytkową oraz jej łatwa dostępność powoduje, że konsumpcja urządzeń elektronicznych stale się zwiększa. Jeśli weźmiemy pod uwagę krótki czas użytkowania tych urządzeń to ilość odpadów będzie wzrastać. Skala produkcji odpadów elektronicznych jest bardzo duża gdyż w 2022 wyprodukowano 62 miliona ton odpadów elektronicznych a prognozuje się ich wzrost do 74,7 miliona ton w 2030 roku. W tych odpadach znajdują się również metale szlachetne jak: złoto, platyna, pallad czy srebro.

W świetle przedstawionych danych odzysk metali szlachetnych jest ekonomicznie uzasadniony, dlatego poszukiwanie nowych metod poprzez stosowanie selektywnych sorbentów jest bardzo istotnym zagadnieniem.

W metodach hydrometalurgicznych do odzysku jonów metali stosuje się metody strąceniowe, ekstrakcyjne oraz sorpcyjne. W metodach sorpcyjnych używa się anionitów oraz jonitów selektywnych szczególnie dla małych stężeń jonów metali w roztworze. Jednak ekstrakcja wymaga stosowania rozpuszczalników a niektóre jonity mogą być drogie. Połączenie pozytywnych zalet ekstrakcji i wymiany jonowej jest możliwe poprzez przygotowanie sorbentów impregnowanych.

Proces impregnacji powoduje wprowadzenie selektywnych ekstrahentów do matrycy polimerowej, która nabiera nowych właściwości sorpcyjnych. Proces impregnacji zachodzi nie tylko na powierzchni materiału, ale może wnikać w pory obecne w jego strukturze. Proces impregnacji może być realizowany z zastosowaniem rozpuszczalnika odpowiedniego do rozpuszczenia ekstrahenta. Ponadto po procesie impregnacji konieczne jest usunięcie pozostałości rozpuszczalnika co dodatkowo komplikuje proces. Jednak stosowanie rozpuszczalników można uznać za wadę. Dlatego opracowano nowy sposób impregnacji bez zastosowania rozpuszczalników, które mogą być również toksyczne i generować odpady. W trakcie wykładu będą prezentowane sorbenty impregnowane, które zostały otrzymane nową metodą bez stosowania rozpuszczalników. Tak otrzymane sorbenty impregnowane zastosowano do odzysku jonów metali szlachetnych zarówno z roztworów modelowych jak i otrzymanych po roztworzeniu zużytych elementów elektronicznych lub konwerterów spalin samochodowych.



Sorbenty polimerowe dla mikrozanieczyszczeń

Sylwia Ronka

*Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław;
e-mail: sylwia.ronka@pwr.edu.pl*

Powszechność stosowania pestycydów czy farmaceutyków oraz ich trwałość w środowisku, jak również ich toksyczność, sprawia, że usuwanie ich pozostałości (tzw. mikrozanieczyszczeń) z wód jest istotnym zagadnieniem naukowym w obszarach chemii, chemii środowiska, ochrony środowiska i ekologii. Ma to odzwierciedlenie w zainteresowaniu tą tematyką licznych grup badawczych oraz w znacznej liczbie publikacji wydawanych w ostatnich latach [1-6]. Największe stężenia mikrozanieczyszczeń stwierdzane są w wodach powierzchniowych, a ich zawartość w tym środowisku ma na całym świecie tendencję wzrostową. Ochrona środowiska wodnego, a w szczególności źródeł wody pitnej, przed substancjami szkodliwymi i niebezpiecznymi dla człowieka jest zatem priorytetowym działaniem. Tematyka ta wpisuje się w strategię Unii Europejskiej - Green Deal (Zielony Ład), w ramach której Europa do 2050 r. aspiruje do bycia pierwszym kontynentem neutralnym dla klimatu [7]. Jednym z założeń tej strategii jest „Europa bez zanieczyszczeń”, stąd intensyfikacja badań w tym kierunku.

Jednym z najpopularniejszych i najefektywniejszych sposobów usuwania toksyn i zanieczyszczeń z roztworów wodnych jest sorpcja, zaś ze względu na znaczną powierzchnię właściwą, łatwą regenerację oraz prostotę modyfikacji dużym zainteresowaniem cieszą się sorbenty polimerowe. Istotnym utrudnieniem w oczyszczaniu środowiska metodami sorpcyjnymi jest obecność w nim znacznej liczby związków wykazujących duże powinowactwo do stosowanych sorbentów. Związki te, obecne w różnych stężeniach, powodują szybkie wyczerpywanie zdolności sorpcyjnych sorbentów, co jest szczególnie niekorzystne przy usuwaniu mikrozanieczyszczeń. Dlatego też wielkim wyzwaniem w rozwoju metod sorpcyjnych jest poszukiwanie materiałów zdolnych nie tylko do efektywnego, ale także selektywnego sorbowania związków szczególnie niebezpiecznych. Istnieje więc potrzeba rozwoju metod i materiałów sorpcyjnych, w których właściwości sorpcyjne sorbentów są wynikiem nie tylko niespecyficznego oddziaływania dyspersyjnych, ale także kierunkowych specyficznych, odpowiedzialnych za selektywność sorpcji.

Zanieczyszczenia są zwykle obecne w próbkach środowiskowych w bardzo małych stężeniach (ng/g lub ng/dm³). Ponadto są one rozproszone w wysoce złożonych matrycach o podwyższonym stopniu zmienności między próbkami. W związku z tym etapy oczyszczania i wstępnego zateżenia są obowiązkowe w analizie mikrozanieczyszczeń, umożliwiając ich kwantyfikację i wykrywanie przy małych poziomach stężeń. Wstępne zateżenie mikrozanieczyszczeń w próbkach ciekłych za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) jest powszechnym podejściem do wzbogacania analitów i usuwania zakłóceń, co pozwala na ich oznaczenie za pomocą prostych technik analitycznych, takich jak LC lub GC. Zatem sukces metod analitycznych jest w dużej mierze wspierany przez opracowywanie nowych sorbentów do ekstrakcji trudno oznaczalnych związków, których skuteczność jest zwiększana dzięki selektywnym oddziaływaniom z grupami funkcyjnymi poszczególnych mikrozanieczyszczeń.

1. S. Vrchovecká, N. Asatiani, V. Antoš, S. Waclawek, P. Hrabák, *Water Air Soil Pollut.* 2023, 234, 268
2. S.L. Badea, V.C. Niculescu, *Materials* 2022, 15, 3850
3. R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M.J. Iqbal, M. Hussain, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 9050
4. P. Kokkinos, D. Mantzavinos, D. Venieri, *Molecules* 2020, 25, 2016
5. L.R. Marcelo, J.S. de Gois, A.A. da Silva, D.V. Cesar, *Environ. Chem. Lett.* 2021, 19, 1229
6. R.N. Coimbra, C. Escapa, M. Otero, *Water* 2021, 13, 487
7. Regulation (EU) 2021/1119, *Official Journal of the European Union* L 243, 9/7/2021, P1



Zaawansowane bio-hybrydowe hydrożele jako podwójne systemy dostarczania substancji czynnych do zastosowań dermatologicznych i kosmetycznych

Katarzyna Bialik-Wąs¹, Dagmara Malina², Klaudia Pluta², Paulina Sapuła¹, Małgorzata Miastkowska¹, Katarzyna Malarz^{3,4}, Anna Mrozek-Wilczkiewicz^{3,4}, Mateusz Barczewski⁵

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ¹Katedra Chemii i Technologii Organicznej, ²Katedra Technologii Chemicznej i Analityki Środowiskowej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków; ³Politechnika Śląska, Katedra Inżynierii i Biologii Systemów, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice; ⁴Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
e-mail: katarzyna.bialik-was@pk.edu.pl*

Na podstawie aktualnego stanu wiedzy w zakresie problemów związanych z leczeniem dermatoz, interesujące wydaje się projektowanie nowych produktów w formie hybrydowych materiałów hydrożelowych lub kompozytowych inkorporowanych układem nanoosnik-lek. Dzięki zastosowaniu podwójnego systemu uwalniania, tzn. nanoosnik polimerowy i matryca hydrożelowa, możliwe staje się znaczne wydłużenie czasu uwalniania substancji czynnej i modelować kinetykę tego procesu w zależności od docelowego zastosowania.

Głównym celem podjętych badań było opracowanie technologii otrzymywania bio-hybrydowych materiałów hydrożelowych zawierających naturalne substancje czynne i/lub inkorporowanych systemem nanoosnik-lek (docelowo do układu wprowadzono dwa leki syntetyczne o charakterze hydrofobowym), jako nowych wyrobów medycznych i/lub produktów leczniczych potencjalnie wspomagających leczenie dermatozy.

W wyniku analizy rynku, nie odnotowano dostępnych produktów, które stanowią połączenie polimerowej usieciowanej matrycy hydrożelowej z naturalnymi i/lub syntetycznymi związkami czynnymi, zwłaszcza o charakterze hydrofobowym. Natomiast celem pośrednim były również badania nad profilem uwalniania wybranych substancji czynnych zarówno z polimerowego nanoosnika, jak i z bio-hybrydowej matrycy hydrożelowej, co stanowi podwójny system dostarczania leku. Co ważne, właściwe analizy przeprowadzono przy zastosowaniu aparatu przepływowego USP4, który zawiera komory dostosowane do różnych form leku i jest dedykowany zwłaszcza dla substancji trudno rozpuszczalnych. Zrealizowane badania dotyczą dobrania metody otrzymywania, parametrów prowadzenia reakcji oraz składu kompozycji prototypów potencjalnych wyrobów kosmetycznych, medycznych i/lub produktów leczniczych. Ponadto, zakres tematyczny obejmuje również wpływ różnych metod otrzymywania matryc hydrożelowych na ich właściwości strukturalne (FT-IR), morfologiczne (SEM), mechaniczne, termiczne (TG/DSC) oraz profil uwalniania substancji czynnych. Uzyskane rezultaty umożliwiły realizację celów poznawczych, technologicznych i aplikacyjnych w obszarze wytwarzania zaawansowanych materiałów bio-hybrydowych do zastosowań dermatologicznych i kosmetycznych.

Podziękowanie: Badania częściowo realizowane w ramach projektu LIDER/41/0146/L-9/17/NCBR/2018.

1. F. Chassagne et al., *Front Pharmacol*, 2021, 11, 2069
2. K. Bialik-Wąs, E. Królicka, D. Malina, *Molecules*, 2021, 26(8), 2381
3. K. Bialik-Wąs, K. Pluta, D. Malina, M. Barczewski, K. Malarz, A. Mrozek-Wilczkiewicz, *Mater. Sci. Eng. C*, 2021, 120, 111667
4. K. Bialik-Wąs, M. Miastkowska, P. Sapuła, K. Pluta, D. Malina, J. Chwastowski, M. Barczewski, *Pharmaceutics*, 2022, 14(4), 773
5. K. Bialik-Wąs, P. Sapuła, *Chemical and Process Engineering: New Frontiers*, 2023, 44(3), e14
6. K. Bialik-Wąs, K. Pluta, D. Malina, *Pat.* 241006, z dnia 20.04.2022
7. K. Bialik-Wąs, D. Malina, K. Pluta, M. Miastkowska, *Pat.* 244305, z dnia 18.10.2023



Wielowarstwowe fulereny sferyczne jako platforma do otrzymywania materiałów o porowatości hierarchicznej

Marta E. Płońska-Brzezińska¹, Agnieszka Hryniewicka¹, Damian Pawelski¹, Joanna Breczko², Gabriela Siemiaszko¹, Krzysztof Brzeziński³, Anna Ilnicka⁴, Artur P. Terzyk⁴, Kinga Góra-Marek⁵, Karolina A. Tarach⁵, Luis Echegoyen⁶

¹Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku; ²Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku. ³Zakład Biologii Strukturalnej Organizmów Prokariotycznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań. ⁴Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń. ⁵Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków. ⁶Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, USA.
e-mail: marta.plonska-brzezinska@umb.edu.pl.

Celem naszych badań jest zastosowanie nanostruktur węglowych, zwanych wielowarstwowymi fulerenami lub nanocebulkami węglowymi (z ang. *carbon nano-onion*, skrót CNO), do kontrolowanej organizacji żywic,¹ łańcuchów polimerowych,^{2,3} czy triazyn,^{4,5} które w konsekwencji stanowią istotną siłę do uporządkowanej organizacji porów w syntetyzowanych materiałach. Zasadniczą rolę wykorzystania CNO do projektowania nanokompozytów jest uzyskanie wysokiej jakości modyfikacji architektury materiałów i organizacji struktury porowatej w taki sposób, aby otrzymane materiały posiadały uporządkowany rozkład porów i ich rozkład jednorodny (mikro, mezo i makro). Obecność mikroporów w materiałach wynika z właściwości powierzchniowych CNO. Większe pory, takie jak mezo i makropory, powstają głównie w wyniku sieciowania łańcuchów polimerowych lub triazyn. Włączenie CNO prowadzi do zorganizowanej polimeryzacji lub tworzenia szkieletu triazynowego w sposób trójwymiarowy.

Materiał o porowatości hierarchicznej uzyskano stosując jednostkę pirolo[3,2-b]pirolo funkcjonalizowaną nitrylem do tworzenia pierścieni triazynowych (z ang. *covalent triazine framework*, skrót CTF) o określonych średnicach tworzących porowatą strukturę.⁵ Jednakże stosowanie CTF jako materiału elektrodowego jest utrudnione ze względu na ich niską przewodność elektryczną. Dlatego kowalencyjnie unieruchomiliśmy struktury oparte na triazynie na CNO, aby uporządkować pory trójwymiarowo oraz tak otrzymany nanokompozyt poddaliśmy procesie pirolizy. Połączenie CNO ze szkieletem triazynowym pozwoliło uzyskać materiał o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, charakteryzujący się bardzo wysoką wartością pojemności właściwej wynoszącą 638 F g⁻¹ w roztworach wodnych. Należy podkreślić, że wartość pojemności właściwej dla hybryd była 1,5-2 razy większa niż dla CTF. Dzięki wysokiej organizacji strukturalnej oraz wyjątkowo dużej pojemności właściwej, układy te są obiecującymi materiałami do zastosowania w elektrochemii.

Podziękowanie: Dziękujemy za wsparcie finansowe Narodowemu Centrum Nauki, granty o numerach 2017/25/B/ST5/01414 oraz 2019/35/B/ST5/00572 dla M.E.P-B.

1. G. Siemiaszko, J. Breczko, A. Hryniewicka, A. Ilnicka, K. H. Markiewicz, A. P. Terzyk, M. E. Plonska-Brzezinska, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 6606.
2. G. Siemiaszko, A. Hryniewicka, J. Breczko, O. F. Delgado, K. H. Markiewicz, L. Echegoyen, M. E. Plonska-Brzezinska, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, **4**, 2442–2458.
3. G. Siemiaszko, A. Hryniewicka, J. Breczko, K. Brzezinski, M. E. Plonska-Brzezinska, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 6829–6832.
4. A. Hryniewicka, J. Breczko, G. Siemiaszko, K. Brzezinski, A. Ilnicka, A. P. Terzyk, M. E. Plonska-Brzezinska, *Mater. Adv.*, 2024, **5**, 1065–1077.
5. A. Hryniewicka, J. Breczko, G. Siemiaszko, A. N. Papathanassiou, K. Góra-Marek, K. A. Tarach, K. Brzezinski, A. Ilnicka, A. P. Terzyk, K. H. Markiewicz, L. Echegoyen, M. E. Plonska-Brzezinska, *Sci. Rep.*, 2023, **13**, 10737.



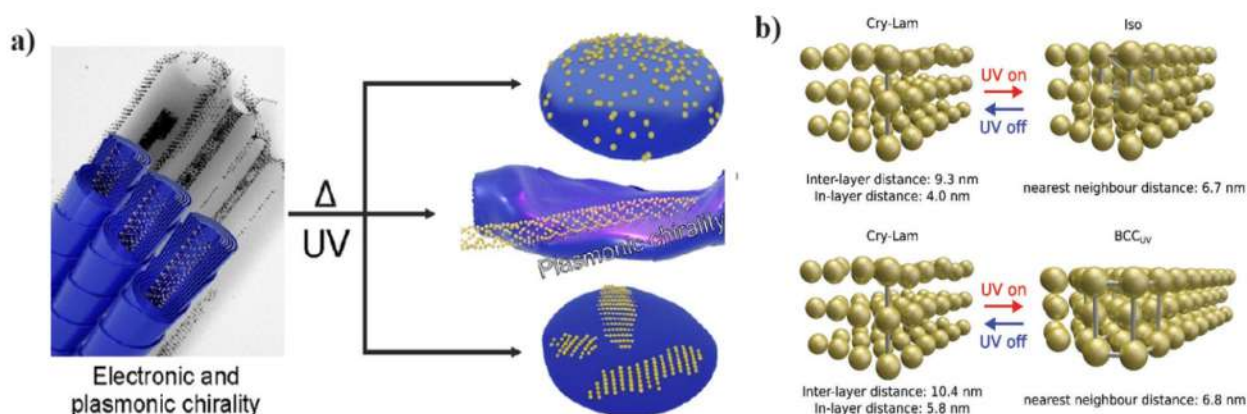
Wieloczynnikowa rekonfiguracja cienkich filmów nanocząstek organiczno-nieorganicznych: od prostych uporządkowań przestrzennych do chiralnych struktur hierarchicznych

Tomczyk Ewelina¹, Jędrych Agnieszka¹, Górecka Ewa¹, Pocięcha Damian¹, Lewandowski Wiktor¹,
Wójcik Michał*

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa.
e-mail: mwojcik@chem.uw.edu.pl.

Złożoność precyzyjnego dopasowania składników organicznych i nieorganicznych, szczególnie pod względem kompatybilności chemicznej i wielkości rdzenia nanocząstek, pozostaje główną przeszkodą w wytwarzaniu nanokompozytów ciekłokrystalicznych i hybryd organiczno-nieorganicznych z dużą zawartością komponentów nieorganicznych.¹ Mimo pokonania wielu trudności, poważnym wyzwaniem pozostaje opracowanie systemów, które można zewnętrżnie kontrolować pod względem parametrów strukturalnych lub fizykochemicznych.²

W prezentacji omówione zostaną metody otrzymywania różnorodnych wielofunkcyjnych układów zawierających nanocząstki złota, nanocząstki tlenku żelaza i fotoprzełączane substancje organiczne.^{3,4} Zaprezentowane zostaną badania strukturalne i fizykochemiczne przedstawiające różne możliwości rekonfiguracji dalekozasięgowo uporządkowanych struktur hierarchicznych, także w kontekście jednoczesnego wykorzystania dwóch czynników umożliwiających bezkontaktową przełączalność struktury.



Rys. 1. a) Przełączalne struktury złożone z nanocząstek i chiralnej matrycy ciekłokrystalicznej; b) Reorganizacja nanocząstek w układzie skondensowanym pod wpływem światła

Prezentacja podsumowana zostanie częścią odnoszącą się do potencjalnych zastosowań tego typu materiałów hybrydowych, w szczególności w kontekście materiałów funkcjonalnych zdolnych do konwersji energii i przetwarzania informacji.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Polskie Centrum Nauki, numer grantu UMO-2019/35/B/ST5/04232

1. E. Tomczyk, A. Promiński, M. Bagiński, E. Górecka, M. Wójcik; *Small* 15 (37), 1902807 (2019)
2. A. Zep, M.M. Wójcik, W. Lewandowski, K. Sitkowska, A. Promiński, J. Mieczkowski, D. Pocięcha, E. Gorecka; *Angewandte Chemie - International Edition* 53 (50), 13725–13728 (2014)
3. A. Jedrych, M. Pawlak, E. Gorecka, W. Lewandowski, M. Wojcik; *ACS Nano* 17, 6, 5548–5560 (2023)
4. Z.Z. Jańczuk, A. Jedrych, S. Parzyszek, A. Gardias, J. Szczytko, M. Wojcik; *Nanomaterials* 13 (21), 2908 (2023)



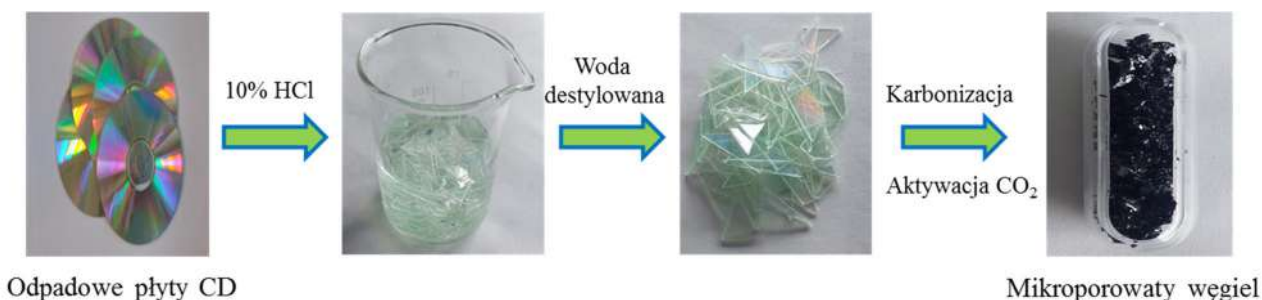
Zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z odpadów polimerowych do adsorpcji barwników z roztworów wodnych

Katarzyna Jedynak¹, Barbara Charmas²

¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Teoretycznej, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce
e-mail: kjedynak@ujk.edu.pl

²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chromatografii, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Utylizacja odpadów z tworzyw sztucznych jest głównym problemem środowiskowym na całym świecie. Jedną z metod recyklingu w przypadku materiałów polimerowych jest ich wykorzystanie jako prekursorów do produkcji węgla aktywnych [1]. Dlatego przeprowadzono proces otrzymywania węgla aktywnych w atmosferze beztlenowej poprzez karbonizację odpadowych płyt CD (jako wybranego prekursora węgla), a następnie przeprowadzono fizyczną aktywację otrzymanych materiałów za pomocą CO₂ w celu rozwinięcia mikroporowatości. W przemyśle powszechnie stosowane są barwniki takie jak błękit metylenowy (MB) i zieleń malachitowa (MG), które w dużym stopniu zanieczyszczają środowisko wodne i działają szkodliwie na organizmy żywe, dlatego też przeprowadzono badania adsorpcyjne dla tych barwników kationowych. Badano wpływ czasu aktywacji na właściwości fizykochemiczne aktywowanych materiałów oraz zdolność adsorpcyjną barwników. Właściwości powierzchniowe otrzymanych mikroporowatych adsorbentów scharakteryzowano w oparciu o następujące techniki analityczne: niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu, skaningową mikroskopię elektronową (SEM-EDS), analiza elementarną (CHNS), spektroskopię Ramana, rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD), spektroskopię w podczerwieni (ATR FT-IR), analizę termiczną (TG, DTG, DTA), metodę miareczkowania Boehma i wyznaczenie pH_{pzc} (punktu zerowego ładunku). Wykazano, że najskuteczniejsza była aktywacja 8-godzinna (SBET = 1136 m² g⁻¹). Prowadzono także badania adsorpcyjne (równowagowe i kinetyczne). Maksymalne pojemności adsorpcyjne (q_{m,exp}) MB i MG (odpowiednio 349 mg g⁻¹ i 274 mg g⁻¹) określono dla materiału otrzymanego po 8 godzinach aktywacji. Wyniki pokazują, że wykorzystanie odpadowych płyt CD jako prekursora węgla ułatwia produkcję tanich i skutecznych adsorbentów.



Rys. 1. Schemat otrzymywania mikroporowatego węgla.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt badawczy SUPB.RN.23.254.

1. K. Jedynak, B. Charmas, Materials 2024, 17, 748



Nowoczesne koncepcje syntezy funkcjonalnych szczotek polimerowych z wykorzystaniem technik powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (SI-ATRP)

Monika Flejszar^{*}, Paweł Chmielarz

*Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny,
Katedra Chemii Fizycznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: *m.flejszar@prz.edu.pl*

Techniki powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (SI-ATRP) stanowią obecnie jedną z najczęściej stosowanych koncepcji syntezy materiałów funkcjonalnych. Kontrolowany charakter polimeryzacji pozwala na otrzymanie materiałów, które wyróżniają się wąskim rozkładem mas cząsteczkowych oraz dobrze zdefiniowaną strukturą. Precyzyjna kontrola masy cząsteczkowej polimeru, składu oraz grubości szczepionej warstwy polimerowej skutkuje możliwością syntezy różnorodnych materiałów hybrydowych o szerokim potencjale aplikacyjnym [1].

Podczas wystąpienia przedstawione zostaną możliwości zastosowania technik SI-ATRP jako użytecznego narzędzia do modyfikacji właściwości powierzchniowych materiałów organicznych oraz nieorganicznych. Wśród modyfikowanych materiałów wyróżniono płytki krzemowe jako powierzchnie modelowe oraz arkusze polieteroeteroketonu (PEEK) wykorzystywanego do produkcji implantów kostnych. Uwzględnienie aspektów zielonej chemii w technikach ATRP doprowadziło między innymi do opracowania procedur umożliwiających polimeryzację z zastosowaniem monomeru w roli jedyne go czynnika redukującego dezaktywator, prowadzenie syntez w środowisku wodnym i w atmosferze powietrza oraz z zastosowaniem mikrolitrowych ilości mieszaniny reakcyjnej na cm² modyfikowanej powierzchni (Rys. 1) [2]. Mając na uwadze uproszczenie procedury syntetycznej oraz ograniczenie jej toksyczności zaproponowana metoda z powodzeniem może stanowić alternatywę dla obecnych rozwiązań technologicznych.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie koncepcji syntezy szczotek PDMAEMA szczepionych z powierzchni płytek krzemowych techniką SI-ATRP. Opublikowano za zgodą Elsevier Ltd, Copyright 2022.

Prace naukowe sfinansowane zostały ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Studenckie koła naukowe tworzą innowacje (nr umowy: SKN/SP/496557/2021 oraz SKN/SP/534777/2022), a także ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Sonata Bis 10 (nr umowy: UMO-2020/38/E/ST4/00046). M. F. dziękuje za wsparcie finansowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w ramach programu START 2024, numer umowy: START 15/2024.

1. J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, and H.-A. Klok, *Chem. Rev.* 2017, 117, 3, 1105–1318
2. M. Flejszar, K. Ślusarczyk, P. Chmielarz, J. Smenda, K. Wolski, M. Wytrwal-Sarna, M. Oszejca, *Polymer*, 2022, 257, 125268



Kora dębu jako prekursor adsorbentów stosowanych do usuwania z fazy ciekłej składników aktywnych zawartych w kosmetykach na przykładzie butylparabenu

Robert Wolski, Sławomir Kaczmarek, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: robert.wolski@amu.edu.pl*

Codziennie używamy w gospodarstwach domowych oraz w przemyśle substancje, które nazywamy farmaceutykami i produktami użytku osobistego (*Pharmaceuticals and Personal Care Products* w skrócie *PPCP's*).

PPCP obejmują produkty konsumenckie, takie jak środki dezynfekujące, substancje zapachowe, filtry przeciwsłoneczne i kosmetyki, suplementy diety, środki diagnostyczne, a także leki na receptę oraz bez recepty. Pomimo, iż część z nich ma krótki okres półtrwania w wodzie i występuje w śladowych stężeniach to są one uważane za pseudo-trwałe zanieczyszczenia. Wynika to z faktu, że ich powszechne i częste stosowanie przez wiele osób powoduje ciągłe zrzuty do środowiska, przez co są stale obecne w środowisku i mogą ulegać bioakumulacji. Przykładem mogą być szeroko stosowane w kosmetykach parabeny.

Parabeny pod względem budowy chemicznej są estrami kwasu p-hydroksybenzoesowego (pHBA) i odpowiedniego alkoholu alifatycznego. Pośród nich możemy wyróżnić między innymi metyloparaben, etyloparaben, butyloparaben, propyloparaben.

Obecnie są stosowane jako środki konserwujące o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych w kosmetykach, produktach spożywczych i preparatach farmaceutycznych. Wykazują działanie przeciw bakteriom gram dodatnim, drożdżom i pleśni.

Celem pracy było otrzymanie adsorbentów węglowych z materiału odpadowego jakim jest kora dębu i zastosowanie ich w procesie usuwania butylparabenu z roztworów wodnych. Adsorbenty otrzymano na drodze bezpośredniej aktywacji fizycznej stosując jako czynnik aktywujący tlenek węgla(IV) w różnych temperaturach.

Uzyskane biowęgle aktywne zostały poddane badaniom fizykochemicznym oraz zastosowane w procesach adsorpcji. Otrzymane wyniki wykazały, że kora dębu może być wykorzystana jako prekursor adsorbentów węglowych, które wykazują wysoką efektywność w usuwaniu butylparabenu z roztworów wodnych.



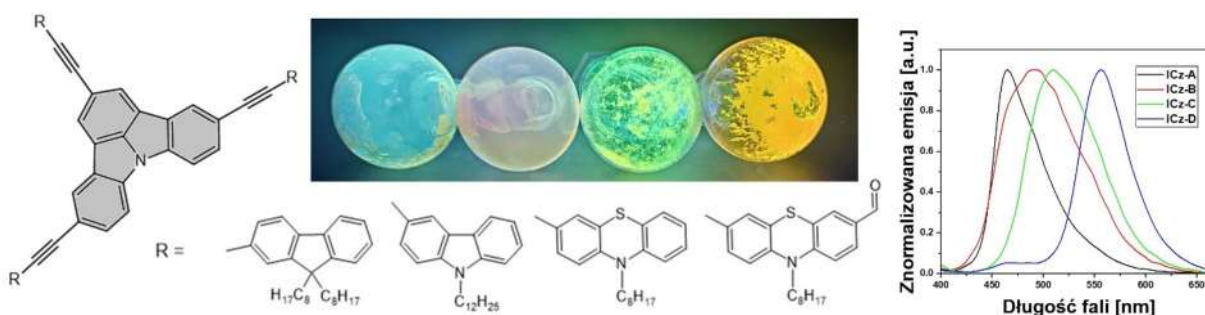
Indolo[3,2,1-jk]karbazol jako rdzeń układów donorowo-akceptorowych - synteza i właściwości

Grażyna Szafraniec-Gorol

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Chemii
ul. Szkolna 9, 40 007 Katowice.

e-mail: grazyna.szafraniec-gorol@us.edu.pl

Bifunkcyjny indolo[3,2,1-jk]karbazol (**ICz**) ze względu na swoją strukturę jest wszechstronnym blokiem budulcowym do otrzymywania materiałów bipolarnych. Płaska budowa sprzężonych trzech pierścieni benzenowych wraz z obecną niewiążącą parą elektronową atomu azotu sprawia, że **ICz** w zależności od otoczenia chemicznego może być donorem jak i akceptorem elektronów [1]. Takie właściwości układu są korzystne przy projektowaniu materiałów emisyjnych [1,2].



Rys. 1 Gwieździste struktury otrzymanych pochodnych indolo[3,2,1-jk]karbazolu.

Przedmiotem badań było zaprojektowanie, synteza i badania pochodnych **ICz**. Przy wykorzystaniu reakcji sprzęgania m.in. Sonogashiry otrzymano kilka grup związków z podstawnikami o różnych charakterach donorowo-akceptorowych [2,3]. Jedną z finalnych grup związków były gwieździste układy z etynylowymi pochodnymi fluorenu, karbazolu, fenotiazyny i karboksyfenotiazyny, które wykazały się emisją światła niebieskiego i zielonego.

Poprzez zmianę podstawników podłączonych do rdzenia **ICz** chcemy zgłębić zależności pomiędzy strukturą a właściwościami fizykochemicznymi pochodnych **ICz**. Dostrajanie poziomów orbitali HOMO i LUMO, wprowadzanie dodatkowych motywów uniemożliwiających wygaszaniu emisji poprzez agregację to tylko część z zadań jaka jest w naszych zainteresowaniach naukowych.

Podziękowanie: Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w wyniku realizacji projektu badawczego SONATA o numerze UMO-2020/39/D/ST5/00104.

1. V.V. Patil, W.P. Hong, J.Y. Lee, Adv. Energy Mater., 2024, 2400258.
2. G. Szafraniec-Gorol, A. Słodek, D. Zych, M. Vasylieva, M. Siwy, K. Sulowska, S. Maćkowski, I. Taydakov, D. Goriachiy, E. Schab-Balcerzak., J. Mater. Chem. C, 2021, 23, 7351-7362.
3. P. Gnida, A. Słodek, P. Chulkin, M. Vasylieva, A. Pająk, A. Seweryn, M. Godlewski, B. Witkowski, G. Szafraniec-Gorol, E. Schab-Balcerzak, Dyes Pigments, 2022, 200, 110166.



Materiały hybrydowe złożone z klatkowych połączeń krzemoorganicznych modyfikowanych ligandami salfenowymi

Joanna Szymkowiak¹, Tomasz Pędziński^{1,2}, Beata Dudziec^{1,2}

¹Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

²Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: joanna.szymkowiak@amu.edu.pl

Projektowanie i synteza wyspecjalizowanych materiałów są jednymi z najważniejszych wyzwań współczesnej chemii oraz inżynierii materiałowej.¹ Poszukiwane są materiały, które łączą w sobie specjalne funkcje (m.in. rozpoznawanie supramolekularne, detekcja jonów) oraz właściwości termiczne i mechaniczne. Za pierwszą część tej kombinacji może odpowiadać fragment organiczny z wbudowanymi grupami funkcyjnymi, natomiast za drugą – rdzeń silseskwioksanu.

Poliedryczne, oligomeryczne silseskwioksany (SQs) wykorzystywane są jako nieorganiczno-organiczne prekursorzy i modyfikatory w preparatyce materiałów hybrydowych.² Jednolity, sztywny rdzeń klatki Si-O-Si można funkcjonalizować różnorodnymi ligandami, dzięki czemu materiały te wykorzystywane są jako detektory metali, katalizatory, absorbenty, czujniki i wskaźniki.³

Od czasu opublikowania osiągnięć Hugo Schiffa dotyczących zasad organicznych, iminy stały się jednym z najpopularniejszych syntonów supramolekularnych w chemii materiałów.⁴ Obecność *N,O*-donorowych atomów w szkielecie molekularnym zasady Lewisa, tworzących unikalną kieszeń salenową/salfenową, wpływa nie tylko na ich właściwości samoasocjacyjne, ale także kompleksujące.⁵ Z kolei osadzenie w strukturze SQs ugrupowań iminowych skutkuje otrzymaniem zaawansowanych materiałów koordynacyjnych, które można wykorzystać jako układy gość-gospodarz, np. w katalizie.⁶

W prezentacji omówiona zostanie synteza, charakterystyka i właściwości fotofizyczne zaprojektowanych materiałów hybrydowych złożonych z silseskwioksanów z zakotwiczonymi ligandami salfenowymi, wykazujących właściwości kompleksotwórcze z wybranymi kationami metali.⁷

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach grantu NCN: OPUS 21 (UMO-2021/41/B/ST5/02028).

1. N. Ahmed, H. Fan, P. Dubois, X. Zhang, S. Fahad, T. Aziz, J. Wan, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 21577–21604.
2. B. Dudziec, P. Żak, M. Dutkiewicz, A. Franczyk, B. Marciniec, *Synthesis of functionalized silsesquioxanes as molecular templates for hybrid materials*; w: H. W. Roesky (Ed.), *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*, Elsevier, **2016**, rozdz. 10, 143–159.
3. S. Kalia, K. Pielichowski (Ed.), *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials. Preparation, Properties, Applications*, Springer, **2018**.
4. W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi, *Molecules* **2013**, 18, 12264–12289.
5. C. Freire, M. Nunes, C. Pereira, D. M. Fernandes, A. F. Peixoto, M. Rocha, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 394, 104–134.
6. M. Janeta, T. Lis, S. Szafert, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 13686–13697.
7. J. Szymkowiak, T. Pędziński, B. Dudziec, *manuskrypt w przygotowaniu*.



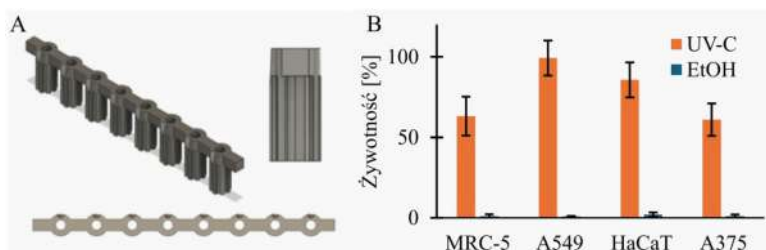
Cytotoksyczność materiałów polimerowych wykorzystywanych w druku 3D.

Michał Pierzchała, Dariusz Węsek, Dominika Kozon-Markiewicz, Dominik Kołodziejek,
Michał Chudy

*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska.
e-mail: michal.chudy@pw.edu.pl*

Druk 3D znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Zawdzięcza to m.in. stosunkowo krótkiemu czasowi między sporządzeniem projektu a otrzymaniem gotowego produktu, oraz mnogości materiałów które mogą być do tego celu wykorzystane. Podczas procesu drukowania oraz obróbki gotowych produktów generowane są odpady, mogące wpływać na zdrowie osób obecnych przy procesie produkcyjnym.¹ Dodatkowo, wiele produktów otrzymanych metodą druku 3D znajduje zastosowanie w medycynie jako implanty, pomoce medyczne i inne.² Materiały, które uznawane są za niecytotoksyczne, mogą okazać się toksyczne ze względu na różne dodatki, w tym barwniki do nich dodawane. Mogą również występować pewne różnice w składzie kolejnych partii materiału. Dlatego ważne jest zbadanie potencjalnej toksyczności produktów otrzymanych w druku 3D. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metody pozwalającej na zbadanie cytotoxyczności insertów polimerowych otrzymanych z wykorzystaniem technik drukowania 3D.

Badania rozpoczęto od zaprojektowania insertów (Rys. 1a) umożliwiających badanie oddziaływań między materiałami a komórkami hodowanymi w monowarstwie w dołkach płytki 96 dołkowej. Cytotoksyczność 4 materiałów (polilaktyd (PLA), poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren (ABS), politereftalan etylenu z domieszką glikolu (PETG) oraz żywicy fotoutwardzalnej) zbadano względem 4 linii komórkowych: prawidłowych fibroblasty płuc (MRC-5), nowotworowych komórek nabłonkowych płuc (A549), prawidłowych komórek skóry (HaCaT) oraz nowotworowych komórek skóry (A375) wykorzystując test MTT oraz barwienie różnicowe jodkiem propidyny i kalceiną-AM. Zbadano wpływ czasu oraz rodzaju sterylizacji na toksyczność polimerów.



Rys. 1. A) Schemat insertu, B) Żywotność komórek inkubowanych z insertem wykonanym z PETG przez 24 h.

Najwyższą toksyczność wykazywały inserty otrzymane z żywicy fotoutwardzalnej. Materiał ten w badanych warunkach powodował 100% spadek żywotności. Z drugiej strony PLA oraz ABS, w pewnych warunkach powodowały wyższą od kontroli negatywnej żywotność komórek, zwłaszcza linii komórkowej HaCaT. Inserty wykonane z PETG wykazywały niejednoznaczny wpływ na żywotność komórek (Rys.1b). Inkubacja komórek z insertami sterylizowanymi promieniowaniem UV-C skutkowała obniżeniem żywotności komórek do poziomu około 80%. Dużą zmianę tych tendencji zaobserwowano, gdy inserty sterylizowane były 70% etanolem. Wówczas wszystkie linie komórkowe poddane inkubacji z badanymi insertami wykazywały żywotność poniżej 2%.

1. M. Farcas, Int. J. Toxicol. 2022, 41(4), 312-328

2. N. Martelli, Surgery, 2016, 159 (6), 1485-1500



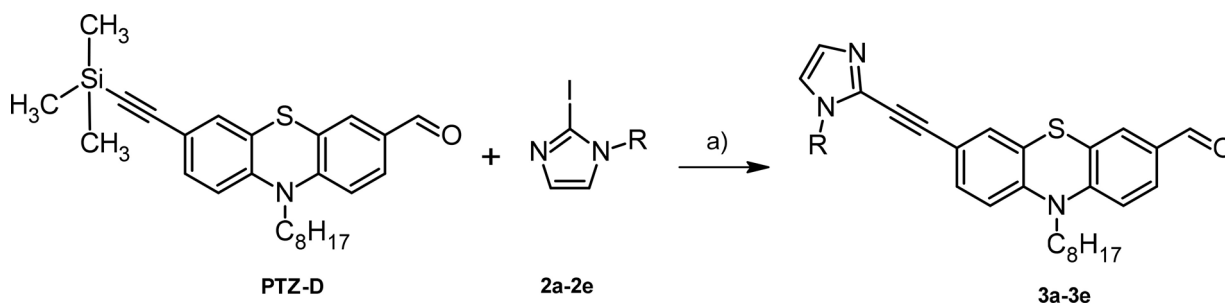
D- π -D-A pochodne 10-oktylo-10H-fenotiazyny i N-alkyloimidazolu jako potencjalne barwniki fluorescencyjne - synteza oraz właściwości fotofizyczne.

Sylwia Zimosz^a, Aneta Słodek^a

^aInstitut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
Szkolna 9, 40-006 Katowice,
e-mail: sylwia.zimosz@us.edu.pl

Związki heterocykliczne odgrywają kluczową rolę w wielu dziedzinach nauki. Ze względu na swoje właściwości biologiczne i fotofizyczne znajdują szerokie zastosowanie w farmacji, medycynie oraz przemyśle optoelektronicznym. Z uwagi na wielorakie możliwości modyfikacji, związki heterocykliczne często stanowią bloki budulcowe w układach typu donor-akceptor (D-A) z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku (ICT). Jedną z zalet układów D-A jest możliwość projektowania cząsteczki według pożądanych właściwości fizykochemicznych, poprzez rozbudowanie o mostki π oraz dobór odpowiednich jednostek o charakterze elektronodonorowym i akceptorowym [1].

Zaprojektowano i na drodze wieloetapowej syntezy otrzymano serię nowych pochodnych (**3a-3e**) 10-oktylo-10H-fenotiazyny o układzie D- π -D-A. Finalny etap reakcji stanowiło sprzęganie Sonogashiry (Schemat 1). Pochodne różniły się długością łańcucha alkilowego przyłączonego do terminalnej jednostki imidazolu.



Schemat. 1. Synteza związków **3a-3e**, R: -C₄H₉, -C₆H₁₃, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₁₆H₃₃.
Warunki reakcji: a) TBAF, PPh₃, [PdCl₂(PPh₃)₂]/CuI, TEA, rfx, 24h.

Pochodne **3a-3e** zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii ¹H NMR, ¹³C NMR oraz analizy elementarnej. Zbadano również wpływ długości łańcucha alkilowego na właściwości spektroskopowe nowo otrzymanych związków. Zarejestrowane w rozpuszczalnikach o różnej polarności widma absorpcyjne oraz fluorescencyjne wykazały pozytywny solwatochromizm. Pochodne **3a-3e** charakteryzowały się szerokim pasmem emisji w zakresie 450-600 nm, wysoką wydajnością kwantową fluorescencji (41-93%) oraz czasami zaniku fluorescencji (4,01-7,55 ns). Spośród otrzymanych fluoroforów najlepszymi parametrami fotofizycznymi wyróżniły się związki **3b** i **3c** o łańcuchach alkilowych odpowiednio heksylowym i decylowym. Ponadto, nowe związki **3a-3e** wykazały brak cytotoksyczności, co w połączeniu z wysokimi wydajnościami fluorescencji wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w bioobrazowaniu komórkowym.

1. S. Zimosz, D. Zych, G. Szafraniec- Gorol, S. Kotowicz, K. Malarz, R. Musioł, A. Słodek, J. Mol. Liq.2022, 365, 120076.



Porowate, biokompatybilne hydrożele z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliny) i poliestrów

B. Kopka^{a,c}, B. Kost^a, A. Pawlak^a, I. Bąk-Sypień^a, M. Brzeziński^a, A. Tomaszewska^{b,c}, A. Krupa^b,
P. Józwiak^d, M. Baško^a

^aCentrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Polska

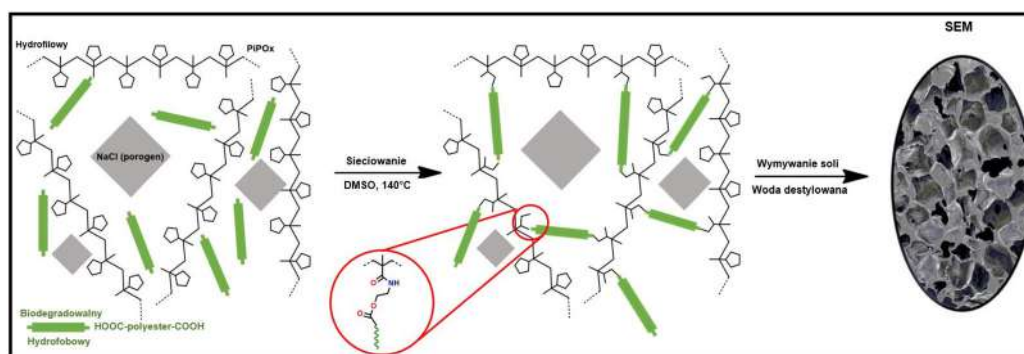
^bKatedra Immunologii i Biologii Infekcyjnej, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Łódzki,
Banacha 12-16, Łódź 90-237,

^cSzkoła Doktorska Bio-Med-Chem Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów PAN w Łodzi, Matejki 21/23,
Łódź, 90-237,

^dKatedra Zoologii Bezkręgowców i Hydrobiologii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska,
Uniwersytet Łódzki, Banacha 12-16, Łódź 90-232,

*e-mail: bartosz.kopka@cbmm.lodz.pl

Kowalencyjne sieci polimerowe składające się z bloków budulcowych o zróżnicowanym hydrofilowo-hydrofobowym charakterze odznaczają się interesującymi właściwościami, które w prosty sposób można modyfikować poprzez dobór składu czy gęstość usieciowania. Pozwala to na otrzymanie materiałów charakteryzujących się dobrą stabilnością wymiarową, mechaniczną oraz termiczną, dzięki czemu takie układy znajdują zastosowanie w wielu obszarach, włączając biomedycynę [1]. Wprowadzenie porowatości do struktury sieci może przynieść dodatkowe korzyści, w tym zwiększenie elastyczności, poprawę sorpcji wody oraz otrzymanie trójwymiarowej struktury promującej adhezję komórek do powierzchni materiału [2].



Rys. 1. Otrzymywanie porowatych sieci z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliny) i wybranych poliestrów zakończonych grupami karboksylowymi.

Celem naszych badań była synteza porowatych, kowalencyjnych sieci z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliny) i wybranych poliestrów zakończonych grupami karboksylowymi (HOOC-PLA-COOH oraz HOOC-PCL-COOH), stosując NaCl jako rozpuszczalny w wodzie porogen (Rys. 1). Uzyskane wyniki potwierdziły, iż stosując relatywnie prostą metodę można otrzymać trwałe hydrożele o zróżnicowanej porowatości oraz dowolnym kształcie bez konieczności stosowania katalizatorów i powstawania produktów ubocznych. Otrzymane materiały scharakteryzowano pod kątem właściwości sorpcyjnych, mechanicznych i cytotoksyczności. Potwierdzono możliwość zastosowania hydrożeli w roli rusztowań do hodowli osteoblastów.

Podziękowanie: Financial support from the National Science Centre, Poland, Grant No. 2020/37/B/ST5/03302 is gratefully acknowledged.

1. Kopka, B.; Kost, B.; Pawlak, A.; Tomaszewska, A.; Krupa, A.; Basko, M., *Soft Matter.*, 2023, 19, 6987-6999.
2. Dinu, M. V.; Dragan, E. S., *Hydrogels.*, 2018; 51-85.



Zastosowanie cieczy jonowych w witymerach epoksydowych

Simona Furgoł^{1,2}, Damian Kiełkiewicz², Natalia Biernat², Małgorzata Greif², Agata Krasuska²,
Ewa Sabura², Katarzyna Gębura², Anna Janina Dolata³

¹Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Wspólna Szkoła Doktorska,
ul. Akademicka 2a, 44-100 Gliwice, Polska

²Sieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Kędzierzyn-Koźle, 47-225 Polska

³Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej,
ul. Krasińskiego 8, Katowice, 40-019 Polska.

Żywice epoksydowe są powszechnie stosowane jako osnowa w materiałach kompozytowych ze względu na swoje doskonałe właściwości mechaniczne oraz odporność chemiczną. Jednak ich usieciowana struktura polimerowa powoduje, że recykling tych materiałów jest wyjątkowo trudny. Proces ten jest skomplikowany, kosztowny i energochłonny, co prowadzi do obniżenia jakości odzyskanego materiału a także sprawia, że ponowne wykorzystanie jest ekonomicznie nieopłacalne. W rezultacie, rosnąca ilość odpadów z żywic epoksydowych stanowi poważny problem środowiskowy, a ze względu na wymagania Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) konieczne jest opracowanie sposobu umożliwiającego efektywny recykling wyrobów na nich opartych.

Alternatywą dla tradycyjnych żywic epoksydowych są witymery, które łączą w sobie cechy polimerów termoutwardzalnych i termoplastycznych dzięki adaptacyjnym wiązaniom kowalencyjnym (ang. *CANs - Covalent Adaptable Networks*). Witymery wykazują stabilność kształtu i odporność chemiczną typową dla materiałów termoutwardzalnych, jednak posiadają zdolność do reorganizacji swojej struktury polimerowej pod wpływem temperatury lub odpowiednich rozpuszczalników. Ta unikalna właściwość umożliwia wielokrotny recykling witymerów bez znaczącego pogorszenia ich właściwości, co czyni je bardziej ekologicznymi i zrównoważonymi materiałami.

Głównym celem prowadzonych badań było opracowanie nowych materiałów kompozytowych na bazie żywicy epoksydowej modyfikowanej cieczami jonowymi, z możliwością recyklingu i ponownego wykorzystania. Ciecze jonowe charakteryzują się niską prężnością par, wysoką stabilnością termiczną oraz szerokim zakresem temperatury, w których pozostają w stanie ciekłym. Właściwości te sprawiają, że ciecze jonowe są atrakcyjnymi zamiennikami dla tradycyjnych i bardziej niebezpiecznych substancji chemicznych stosowanych w syntezie witymerów epoksydowych, tym samym wpisując się w zasady Zielonej Chemii.

Kluczowym elementem przeprowadzonych prac była ocena wpływu struktury zastosowanych cieczy jonowych na właściwości mechaniczne, termiczne i chemiczne otrzymanych materiałów. Badania obejmowały również testy recyklingu, mające na celu zbadanie wpływu wielokrotnego przetwarzania tych materiałów na ich właściwości. Opracowane materiały na bazie żywic epoksydowych modyfikowanych cieczami jonowymi mogą znaleźć szerokie zastosowanie w różnych sektorach przemysłu, od motoryzacji, poprzez budownictwo, aż po przemysł elektroniczny, pozwalając nie tylko na poprawę efektywności ekonomicznej, ale również na redukcję śladu węglowego zgodnie ze strategią Zrównoważonego Rozwoju.

PRACE BADAWCZE DOFINANSOWANE ZE ŚRODKÓW BUDŻETU PAŃSTWA W RAMACH VII EDYCJI PROGRAMU MEiN pn. „DOKTORAT WDROŻENIOWY 2023” (temat: „Kompozyty o osnowie witymerów epoksydowych z kowalencyjnymi wiązaniami adaptacyjnymi modyfikowanych cieczami jonowymi”, nr umowy: DWD/7/0412/2023, dofinansowanie: 316 799,84 zł).



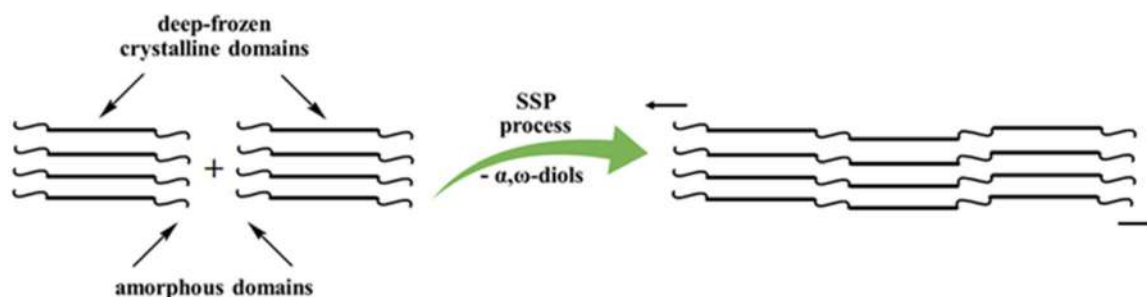
Bezizocyjanianowe semi-kryształiczne materiały poliuretanowe – synteza w wyniku reakcji w stanie stałym

Dominik Wołosz

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa, Polska
e-mail: dominik.wolosz@pw.edu.pl*

W przeciwieństwie do typowych poliuretanów (PU), bezizocyjanianowe PU (NIPU) są otrzymywane z pochodnych dwutlenku węgla, ograniczając zużycie toksycznych monomerów takich jak fosgen i izocyjaniany. Wyróżniamy dwie główne ścieżki syntezy NIPU – polikondensację biskarbaminianów z polioliami^{1,2} oraz poliaddycję stopniową bis(cyklicznych węglanów) z (di)aminami.³ Zalety NIPU otrzymanych przez polikondensację dotyczą ich zbliżonej struktury do typowych PU otrzymywanych z izocyjanianów oraz łatwego dopasowania struktury do pożądaných właściwości. Reakcja ta przebiega w stopie, dlatego też wraz z postępem reakcji, lepkość stopu znacznie wzrasta, uniemożliwiając kontynuowanie syntezy i dalszy wzrost masy molowej produktu.

Z powyższych względów, naszym celem było opracowanie nowej metody syntezy NIPU, umożliwiającej przebieg reakcji, nawet gdy lepkość stopu jest duża. W przypadku semi kryształicznych NIPU, mogło to zostać osiągnięte przez kontynuowanie syntezy w stanie stałym, w odpowiedniej temperaturze umożliwiającej zamrożenie fazy kryształicznej i zwiększenie ruchliwości fazy amorficznej (Rys. 1). Prepolimer NIPU, o odpowiedniej strukturze i właściwościach termicznych, był otrzymywany w wyniku typowej polikondensacji w stopie, a następnie po rozdrobnieniu i krystalizacji był poddawany polikondensacji w stanie stałym.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie polikondensacji w stanie stałym.

Kluczowe dla zrozumienia przebiegu syntezy było zbadanie struktury destylatów, a także zbadanie wpływu rozmiaru cząstek prepolimeru i temperatury procesu na przebieg reakcji w stanie stałym.

Strukturę destylatów zbadano z wykorzystaniem spektroskopii NMR. Strukturę i właściwości otrzymanych produktów zbadano za pomocą spektroskopii NMR i FT IR, chromatografii żelowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, analizy termogravimetrycznej i testów mechanicznych (Instron, dynamiczna analiza mechaniczna).

Podziękowanie: Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego Young PW 504/04496/1020/45.010021 finansowanego przez Program Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB, Politechnika Warszawska). Badania zrealizowano dzięki wsparciu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w ramach Stypendium START dla wybitnych młodych badaczy.

1. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, K. Rolińska, *Macromolecules*, 2022, 55 (12), 4995 5008
2. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, *Polymer*, 2022, 254, 125026
3. Wołosz*, A. M. Fage, P. G. Parzuchowski, A. Świdorska, R. Brull, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10 (35), 11627 11640



Wykorzystanie suberyny brzozej do syntezy witrymerów

Mateusz Gosecki, Małgorzata Urbaniak, Monika Gosecka, Joanna Bojda, Cezary Makarewicz.

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN; 90-363 Łódź.

e-mail: mateusz.gosecki@cbmm.lodz.pl

Kora brzozy, produkt uboczny przemysłu drzewnego, została wykorzystana jako źródło suberyny do syntezy biopochodnych witrymerów. Żywica suberynowa została wyekstrahowana w procesie zasadowej hydrolizy zewnętrznej kory brzozy i dalej wykorzystywana bez rafinacji. Polimeryzację przeprowadzono w obecności różnych katalizatorów oraz małowcząsteczkowego poliolu, aby zapewnić nadmiar pierwszorzędowych grup OH. Wykazano, że wśród zastosowanych katalizatorów, jedynie dilaurynian dibutylocyny promował reakcji transestryfikacji w matrycy polimerowej w stopniu umożliwiającym przetwarzanie polimeru w podwyższonej temperaturze [1]. Otrzymane suberynowe witrymery są elastomerami. Badania wykazały, że właściwości mechaniczne otrzymanego tworzywa można poprawić stosując jako napełniacz cząstki ligniny Klasona pozyskiwane w procesie ekstrakcji suberyny. Ponadto wykazano możliwość chemicznego recyklingu witrymerów suberynowych poprzez ich hydrolizę alkaliczną i repolimeryzację odzyskanej żywicy.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, Umowa nr UMO-2019/35/D/ST4/00862.

1. M. Gosecki, M. Urbaniak, C. Makarewicz, M. Gosecka, ACS Sustainable Chem. Eng. 2024, 12, 9, 3841–3850



Poli(winylopirolidon) o zróżnicowanych topologiach jako skuteczne matryce polimerowe w dostrajaniu pożądanych właściwości ciekłokrystalicznych leków

Luiza Orszulak¹, Taoufik Lamrani², Karolina Jurkiwicz², Magdalena Tarnacka², Daniel Żakowiecki³, Ewa Kamińska⁴, Kamil Kamiński²

¹*Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice*

²*Instytut Fizyki, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów*

³*Chemische Fabrik Budenheim KG, Rheinstrasse 27, 55257 Budenheim, Niemcy*

⁴*Katedra i Zakład Farmakognozji i Fitochemii, Wydział Nauk Farmaceutycznych, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec*

Aktywne substancje farmaceutyczne (API) o budowie ciekłokrystalicznej stanowią niezwykle interesującą grupę związków ze względu na ich dwoisty charakter – posiadają właściwości zarówno cieczy, jak i ciała stałego. Niestety większość z nich należy do klasy związków bardzo słabo rozpuszczalnych w wodzie. Dlatego też badacze stale poszukują metod skutecznego różnicowania ich porządku molekularnego, pozwalającego na dostrajanie właściwości fizykochemicznych w zależności od potrzeb. Jedną z metod poprawy właściwości substancji aktywnych jest tworzenie amorficznych mieszanin z różnymi substancjami pomocniczymi. W tym aspekcie często wykorzystywaną grupą związków są materiały polimerowe, wśród których szczególnie wyróżnia się poli(winylopirolidon) (PVP) – nietoksyczny i biokompatybilny polimer, obecnie szeroko stosowany w przemyśle farmaceutycznym. Niestety naukowcy rozpatrują jedynie wpływ ciężarów cząsteczkowych (M_n) komercyjnie dostępnych PVP na poprawę biodostępności leków, podczas gdy w literaturze całkowicie pominięto tak ważne aspekty, jak dyspersyjność (\bar{D}), topologia czy mikrostruktura polimerów.

W odpowiedzi na dostrzeżoną ciekawą lukę badawczą, zrealizowane badania miały na celu ustalenie wpływu architektury polimeru PVP na uporządkowanie molekularne modelowej substancji czynnej – itrakonazolu (ITZ) oraz jej rozpuszczalność. Stąd opracowano ścieżki syntetyczne pozwalające na otrzymywanie homopolimerów PVP o różnych topologiach i ściśle kontrolowanych parametrach makrostrukturalnych (M_n , \bar{D}). Następnie wykorzystano zsyntezowane, innowacyjne polimery o budowie liniowej (*lin*PVP) i gwiazdzystej (*star*PVP) do utworzenia mieszanin binarnych z ITZ, które dalej poddano szczegółowej charakterystyce z wykorzystaniem różnych technik: różnicowej kalorymetrii skaningowej, dyfrakcji rentgenowskiej i szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Co ciekawe, już na etapie przygotowywania mieszanin binarnych zaobserwowano niezwykle intrygującą zależność, tj. większą mieszalność *star*PVP z API w porównaniu do *lin*PVP. Badania kalorymetryczne wykazały, że już niewielki dodatek matrycy polimerowej, skutecznie tłumi porządek ciekłokrystaliczny ITZ. Co istotne, tylko makrocząsteczki *star*PVP posiadają zdolność całkowitego zniszczenia mezofaz i uzyskanie w pełni amorficznego materiału. Dalsze eksperymenty strukturalne i dielektryczne potwierdziły wyniki uzyskane z analizy termicznej, a długoterminowe badania dyfrakcyjne wykazały największą stabilność układu ITZ-*star*PVP i brak tendencji do odbudowy struktury ciekłokrystalicznej. Ponadto, badania rozpuszczalności wykazały znaczną poprawę rozpuszczalności API we wszystkich badanych układach binarnych w porównaniu z czystym lekiem, przy czym najsilniejszy wzrost rozpuszczalności odnotowano dla mieszanin ITZ-*star*PVP. Niniejsze badania ujawniają, że dobierając jedynie odpowiednią matrycę polimerową oraz jej ilość można w stosunkowo łatwy sposób zmieniać porządek molekularny ciekłokrystalicznych leków, a tym samym modulować ich właściwości w zależności od potrzeb.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z środków Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach Grantu „Perły Nauki” (nr PN/01/0078/2022).



Kompatybilne mieszaniny iPP/HDPE – od niekonwencjonalnego pomysłu do wartościowego produktu.

Weronika Nowicka^{1,2}, Jakub Kruszynski^{1,2}, Artur Rozanski³, Yingxin Liu¹, Daniele Parisi⁴, Lanti Yang⁵, Farhan Ahmad Pasha⁶, Miloud Bouyahyi¹, Lidia Jasinska-Walc^{1,2}, Rob Duchateau^{1,4}

¹SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, Geleen, Netherlands.

²Department of Chemistry and Technology of Functional Materials, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland.

³Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Poland.

⁴Chemical Product Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, Netherlands.

⁵SABIC Technology & Innovation, Plasticslaan 1, 4612 PX, Bergen op Zoom, Netherlands.

⁶SABIC Technology Center at KAUST, 25 Unity Blvd, Thuwal 23955, Saudi Arabia.

Poliolefiny są najpowszechniej stosowanymi tworzywami sztucznymi, co wiąże się z tym, że ich przeważająca część ostatecznie pozostaje w strumieniu odpadów. Choć ponowne wykorzystanie poliolefin rozważane jest się jako logiczny wybór, stopień ich recyklingu pozostaje alarmująco niski. Przyczyny tego zjawiska można upatrywać w braku dostępności niedrogiego i wydajnego kompatybilizatora dla mieszanin odpadów poliolefinowych. Strumienie odpadów zazwyczaj składają się z polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) oraz izotaktycznego polipropylenu (iPP), które pomimo dużego podobieństwa ich węglowodorowej struktury pozostają całkowicie niemieszalne. Niniejsza praca ma na celu zaprezentowanie nieszablonowego podejścia, w którym prosty alifatyczny poliester pełni rolę promotora mieszalności w blendach składających się z HDPE oraz iPP. Szczególną uwagę skupiono na kruchych kompozycjach składających się w większości z polipropylenu (iPP). Zaskakująca skuteczność wybranego poliestru pozwala przekształcić kruchą blendę o nieodpowiednich właściwościach mechanicznych w nieoczekiwanie wytrzymały materiał, który posiada lepsze właściwości mechaniczne niż czysty HDPE oraz iPP. Zaprezentowane podejście stwarza nową szansę na przetworzenie odpadów z poliolefin w produkty o wysokiej wartości. 1

Podziękowanie: Specjalne podziękowania kieruję do firmy SABIC za finansowanie niniejszej pracy naukowej.

1. J. Kruszynski, W. Nowicka, A. Rozanski, Y. Liu, D. Parisi, L. Yang, F. A. Pasha, M. Bouyahyi, L. Jasinska-Walc, R. Duchateau "iPP/HDPE blends compatibilized by a polyester: An unconventional concept to valuable products." *Sci. Adv.* 10, 2024, eado1944, DOI:10.1126/sciadv.ado1944



Koloidalne nanokryształy stopowe AgInS₂-ZnS jako fotokatalizatory dla kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej

Patrycja Kowalik^{1,2}, Piotr Bujak¹, Adam Proń¹

¹Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
e-mail: piotr.bujak@pw.edu.pl

²Instytut Chemii Fizycznej PAN, Kasprzaka, 44/52, 01-224 Warszawa

Koloidalne nanokryształy nieorganicznych półprzewodników ze względu na możliwość swobodnej kontroli zakresu absorpcji i emisji światła od wielu lat testuje się w zastosowaniach związanych z elektroniką i medycyną [1]. Natomiast wykorzystanie tego typu nanomateriałów jako fotokatalizatorów w reakcjach fotokatalitycznych prowadzonych wobec światła widzialnego to cały czas nowy obszar badań, intensywnie rozwijany w ostatnich latach [2]. W tego typu badaniach testuje się przede wszystkim koloidalne nanokryształy popularnych chalcogenków kadmu (CdS i CdSe). Do alternatywnych koloidalnych nanomateriałów niezawierających toksycznych pierwiastków należy zaliczyć układy stopowe AgInS₂-ZnS dla których poprzez zmianę składu możemy kontrolować właściwości optyczne.

Wykorzystując opracowaną przez nas preparatykę otrzymaliśmy próbki nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS o różnym składzie charakteryzujące się czerwoną (731 nm) i zieloną (528 nm) fotoluminescencją, co ważne przy długich czasach zaniku fluorescencji (~1μs), porównywalnymi z wartościami odnotowanymi dla klasycznych fotokatalizatorów (Ru(bpy)₃²⁺). Właściwości fotokatalityczne nanokryształów stopowych AgInS₂-ZnS potwierdziliśmy prowadząc reakcje redukcji aromatycznych aldehydów między innymi furfuralu wobec zielonego światła (523 nm), stosując tiol lub alkohol w połączeniu z zasadą jako reduktor. Zaprojektowane układy fotokatalityczne przy 100% konwersji furfuralu w zależności od zastosowanych nanokryształów AgInS₂-ZnS pozwoliły na selektywne otrzymanie alkoholu w wyniku reakcji redukcji lub otrzymanie diolu w wyniku reakcji sprzęgania pinakolowego.

W kolejnym etapie badań koloidalne nanokryształy stopowe AgInS₂-ZnS przetestowaliśmy jako fotokatalizatory w fotokontrolowanej polimeryzacji rodnikowej stosując dwie strategie: polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu (ATRP, *Atom Transfer Radical Polymerization*) i polimeryzację z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT, *Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization*). W obu przypadkach jako modelowy monomer zastosowaliśmy metakrylan metylu prowadząc fotopolimeryzację w masie lub rozpuszczalniku. Stosując światło lamp LED o różnej długości: UV (365 nm), niebieskie (457 nm) i zielone (523 nm) stopniowo rozbudowaliśmy układ reakcyjny poprzez wprowadzenie kolejno inicjatora ATRP (lub RAFT) i trietyloaminy jako donora elektronów. W ten sposób ograniczyliśmy niekorzystną fotoinicjację na rzecz fotokatalitycznego procesu polimeryzacji, pozwalającego na maksymalne zwiększenie konwersji monomeru i na kontrolę masy cząsteczkowej polimeru typową dla polimeryzacji żyjącej przy niskich wartościach współczynnika dyspersyjności masy cząsteczkowej [4].

Badania były realizowane w ramach projektu OPUS nr 2022/45/B/ST5/02120 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

1. D. Moodelly, P. Kowali, P. Bujak, A. Pron, P. Reiss, J. Mater. Chem. C, 2019, 7, 11665.
2. Y. Zhu, E. Egap, ACS Polym. Au, 2021, 1, 76.
3. P. Kowalik, P. Bujak, M. Penkala, W. Tomaszewski, W. Lisowski, J. W. Sobczak, D. Siepietowska, A. M. Maroń, J. Polak, M. Bartoszek, A. Pron, Chem. Mater. 2023, 35, 6447.
4. P. Kowalik, P. Bujak, M. Penkala, A. Iuliano, I. Wielgus, K. Peret, A. Pron, Chem. Commun. 2024, 60, 4326.



Wpływ domieszkowania lantanowcami na właściwości fizykochemiczne i potencjał neuroprotektoryjny nanocząstek tlenku ceru funkcjonalizowanych kwasem poliakrylowym

Tomasz Kruk¹, Rugmani Meenambal², Klaudia Jakubowska², Jacek Gurgul¹, Krzysztof Szczepanowicz¹, Marta Szczęch¹, Lilianna Szyk-Warszyńska¹, Natalia Łopuszyńska³, Kamil Stachurski³, Władysław P. Węglarz³, Danuta Jantas², Piotr Warszyński¹

¹*Institut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska*

²*Institut Farmakologii im. Jerzego Maja, Polskiej Akademii Nauk, Smętna 12, 31-343 Kraków, Polska*

³*Institut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego, Polskiej Akademii Nauk, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Polska*

e-mail: tomasz.kruk@ikifp.edu.pl

Nanocząstki tlenku ceru (CeONP) są uważane za obiecujące środki neuroprotektoryjne, ponieważ posiadają unikalne właściwości redoks oraz są biokompatybilne „in vivo” (IC₅₀ powyżej 3000 mg/kg) [1]. Aktywność przeciwutleniającą ceru przypisuje się jego zdolności do wychwytywania wolnych rodników, takich jak rodniki ponadtlenkowe i hydroksylowe.

Celem niniejszej pracy było opracowanie metody syntezy nanocząstek tlenku ceru wykazujących porządane właściwości neuroprotektoryjne, a następnie modyfikacja takich nanocząstek do zastosowań teranostycznych.

Zsyntezowano nanocząstki CeONP stabilizowane kwasem poliakrylowym, o wielkości w przedziale 50-60 nm i potencjale zeta -35 mV. Analiza rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów ujawniła mieszany stan wartościowości Ce⁴⁺ i Ce³⁺. Nanocząstki CeO były bezpieczne dla niezróżnicowanych i zróżnicowanych ludzkich komórek nerwiaka niedojrzałego SH-SY5Y. W testach uszkodzeń komórek wywołanych przez nadtlenuk wodoru oraz 6-hydroksydopaminę wykazywały działanie neuroprotektoryjne [3].

Aby dodać funkcję teranostyczną do otrzymanych nanocząstek CeONP, dopowano je jonami Eu³⁺ (fluorescencja) i Gd³⁺ (detekcja MRI). Dopowane nanocząstki CeO-Eu o wielkości 30 nm i potencjale zeta -60 mV były również bezpieczne dla komórek SH-SY5Y, jak również wykazywały właściwości neuroprotektoryjne. Teranostyczne właściwości potwierdzono pomiarami spektrofotometrycznymi. Dopowane nanocząstki CeO-Gd o wielkości w zakresie 30–50 nm i potencjale zeta -32 mV były również bezpieczne dla obu typów komórek SH-SY5Y i wykazywały właściwości neuroprotektoryjne w przeprowadzonych testach. Dopowanie gadolinem potwierdzono pomiarami rezonansu magnetycznego. Otrzymane nanocząstki wykazywały pozytywne właściwości kontrastowe uwidocznione na obrazach T1-zależnych.

Otrzymane nanocząstki CeO oraz dopowane ich odpowiedniki można uznać za obiecujące środki teranostyczne i neuroprotektoryjne.

Podziękowanie: Autorzy dziękują za dofinansowanie z programu Unii Europejskiej w zakresie badań i innowacji „Horyzont 2020” na podstawie umowy o grant „Maria Skłodowska-Curie” nr 847639 oraz ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki.

1. Naz S.; Kazmi S.T.B.; Zia M., *J. Biochem. Mol. Toxicol.* **2019**, 33, e22291.
2. Naghizadeh A.; Mohammadi-Aghdam S.; Mortazavi-Derazkola S., *Bioorg. Chem.* **2020**, 103, 104194.
3. Meenambal R.; Kruk T.; Gurgul J.; Warszyński P.; Jantas D., *Sci. Rep.* **2023**, 13, 18534.
4. Meenambal, R.; Kruk, T.; Jakubowska, K.; Gurgul, J.; Szczepanowicz, K.; Szczęch, M.; Szyk-Warszyńska, L.; Warszyński, P.; Jantas, D., *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, 25, 2501



Materiały cyklodekstrynowe: preparatyka i zastosowanie do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych

Jakub Łagiewka* , Iwona Zawierucha

*Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Długosza w Częstochowie,
e-mail: jakub.lagiewka@doktorant.ujd.edu.pl**

Produkcja ścieków przemysłu włókienniczego ewoluowała wraz z rozwojem technologii barwienia tkanin, stając się jednym z głównych źródeł skażenia wody w wyniku emisji barwników organicznych o właściwościach rakotwórczych/mutagennych [1]. Materiały na bazie cyklodekstryn (CD) wydają się być obiecującym rozwiązaniem do skutecznego, szybkiego i selektywnego usuwania barwników organicznych z zanieczyszczonych roztworów wodnych. CD to makrocykliczne oligosacharydy otrzymywane z celulozy charakteryzujące się silnym powinowactwem do związków organicznych poprzez tworzenie kompleksów inkluzyjnych [2]. Ważne jest jednak przekształcanie cząsteczek CD w postać nierozpuszczalną celem otrzymania materiałów zdolnych do usuwania barwników organicznych z wody.

Spreparowano i scharakteryzowano następujące materiały cyklodekstrynowe: adsorpcyjną nierozpuszczalną polimerową sieć na bazie β -CD i dibezwodnika bifenylu, kompozyt na bazie polimerowej sieci β -CD-dibezwodnika perylenu/chitozanu, polimerową membranę inkluzyjną (PIM) domieszkowaną perbenzylowaną pochodną β -CD. Efektywność stosowania w/w materiałów do usuwania wybranych barwników organicznych z wody badano pod kątem sorpcji/transportu membranowego w zależności od zmiennych parametrów procesowych tj: stężenia początkowego, czasu kontaktu, pH, zasolenia; a także określono selektywność oraz możliwości regeneracji i ponownego użycia tych materiałów.

1. T. F. Cova, D. i inni, Polysaccharides 2021, 2, 16-38.
2. J. Lagiewka, i inni, Carbohydr. Polym. 2023 307, 120615.



Azulen i jego pochodne w roli fotosensybilizatorów w panchromatycznych systemach inicjujących dedykowanych do druku 3D

Katarzyna Starzak¹, Wiktoria Tomal^{1,2}, Anna Chachaj-Brekiesz³, Mariusz Galek⁴, Joanna Ortyl^{1,4,5}

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

³Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

⁴PhotoHiTech sp. z o.o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków

⁵Photo4Chem sp. z o.o., ul. J. Lea 114, 30-133 Kraków

e-mail: katarzynastarzak1998@gmail.com, jortyl@pk.edu.pl

Procesy polimeryzacji indukowanej światłem wiodą obecnie prym wśród metod otrzymywania zaawansowanych materiałów polimerowych ze względu na liczne zalety procesu, w tym możliwość prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej i brak konieczności stosowania toksycznych rozpuszczalników. Ponadto, fotopolimeryzacja jest bezpieczna dla środowiska ze względu na minimalne zużycie energii oraz zmniejszenie ilości nieprzereagowanych monomerów i fotoinicjatorów. Ponadto, w zależności od mechanizmu reakcji, możliwe jest zastosowanie różnych substratów pochodzenia syntetycznego i naturalnego, a tym samym uzyskanie zróżnicowanych materiałów, o odpowiednich parametrach w zależności od zamierzonego zastosowania [1].

Niewątpliwie kluczową rolę w procesie fotopolimeryzacji odgrywa fotoinicjator, który nie tylko odpowiada za zainicjowanie reakcji fotopolimeryzacji, ale jest również odpowiedzialny za kinetykę reakcji i końcowe właściwości otrzymanego materiału. Wady komercyjnie stosowanych fotoinicjatorów, w tym niekompatybilność ich charakterystyki absorpcji z charakterystyką emisji stosowanych źródeł światła, powodują, że poszukiwanie efektywnych wieloskładnikowych układów fotoinicjujących jest obecnie przedmiotem prac badawczych. Zastosowanie w takich układach barwnika przesuwającego widmo absorpcji układu fotoinicjującego w kierunku dłuższych fal, znacznie rozszerzając obszar zastosowań tak opracowanego systemu inicjującego [2].

Azulen to izomer naftalenu utworzony z połączonych 5- i 7-członowych struktur pierścieniowych, którego nazwa pochodzi od jego jasnoniebieskiego koloru. Azulen, w przeciwieństwie do naftalenu, jest węglowodorem niealternatywnym z punktami węzłowymi w C-2 i C-6 HOMO oraz C-1 i C-3 LUMO. Ze względu na położenie tych węzłów, w singletowym stanie wzbudzonym (S_1) występuje mniejsze odpychanie elektronowe, co pozwala na wąską przerwę HOMO-LUMO. W rezultacie przejście $S_0 \rightarrow S_1$ wynika z absorpcji w obszarze widzialnym [3].

W ramach niniejszej pracy przedstawiliśmy osiem wcześniej nieodkrytych pochodnych azulenu i zaproponowaliśmy ich zastosowanie w wieloskładnikowych układach fotoinicjujących do różnych typów reakcji polimeryzacji. W ramach badań przeprowadzona została dogłębna analiza spektroskopowa, a przede wszystkim analiza kinetyki procesu z wykorzystaniem różnych źródeł światła oraz systemów inicjujących, jak i badania aplikacyjne opracowanych kompozycji fotoutwardzalnych w druku 3D.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane w ramach projektu NCN OPUS nr. umowy: UMO-2021/41/B/ST5/04533.

1. M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson, Chem. Rev. 2016, 116, 10167–10211
2. E. Hola, M. Topa, A. Chachaj-Brekiesz, M. Pilch, P. Fiedor, M. Galek, J. Ortyl, RSC Adv. 2020, 10, 7509–7522
3. L.C. Murfin, S.E. Lewis, Mol. 2021, 26, 353



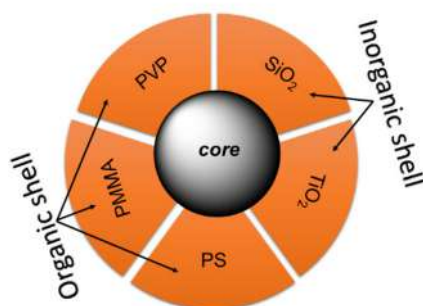
Projektowanie nowych platform plazmonicznych w oparciu o układy typu rdzeń-powłoka

Beata Grobelna¹, Elżbieta Adamska¹, Agata Kowalska¹, Anna Wcisło¹, Anna Synak²,
Piotr Bojarski²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-309 Gdańsk

²Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 57, 80-309 Gdańsk

Platformy plazmoniczne są wykorzystywane do czulej detekcji ważnych z biologicznego punktu widzenia związków chemicznych, do wykrywania śladowych ilości związków oraz w celu badania procesów zachodzących pomiędzy fluoroforami znajdującymi się w odległości kilku nanometrów od metalicznego rdzenia. Elementem konstrukcji platform plazmonicznych są koloidy srebra albo złota. Jednakże, zbyt bliska odległość pomiędzy koloidem a fluoroforem może być przyczyną wygaszania emisji. Alternatywą podczas projektowania platform jest użycie nanostruktur typu rdzeń-powłoka, w których rdzeń to nanocząstki srebra lub złota natomiast powłokę stanowi krzemionka. Tak otrzymane nanostruktury można w dalszym etapie sfunkcjonalizować grupami aminowymi, do których w etapie końcowym przyłącz się odpowiedni fluorofor. Dzięki optymalizacji syntezy możliwe jest uzyskanie 20 nm grubości powłoki krzemionkowej, która zapewni odpowiedni dystans pomiędzy nanocząstkami metalu a fluoroforem, co spowoduje uzyskanie maksymalnego wzmocnienia emisji fluoroforu [1].



Rys. 1. Schemat budowy nanostruktury typu rdzeń-powłoka [2].

W tej pracy przedstawiamy otrzymane nanostruktury typu rdzeń-powłoka, które scharakteryzowano z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) oraz metod spektroskopowych. Ponadto przyłączenie fluoroforów do nanostruktur efektywnie zwiększa intensywność emisji [3].

Podziękowanie: Badania finansowane z subwencji 531-T000-D840-24.

1. A. Synak, E. Szczepańska, B. Grobelna, J. Gondek, M. Mońka, I. Gryczyński, P. Bojarski *Dyes and Pigments* 163 (2019) 623-627.
2. A. Kowalska, E. Adamska, B. Grobelna, *ChemMedChem* 2024 (17) nr 10 1.
3. E. Adamska, K. Niska, A. Wcisło, B. Grobelna, *Materials* 2021, 14, 4987



Właściwości fizykochemiczne aktywowanych biowęgli otrzymanych z biomasy leśnej

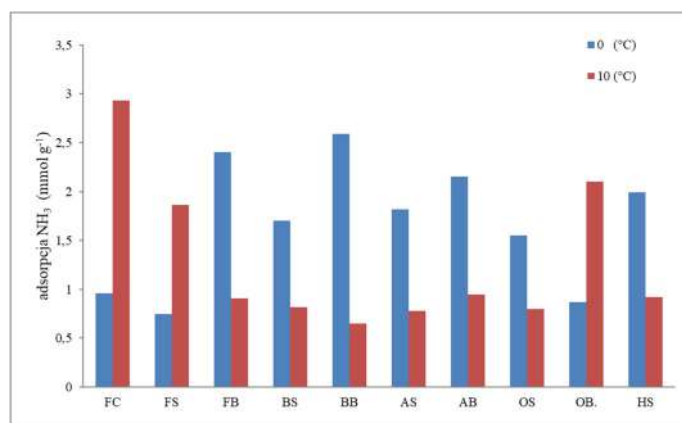
Katarzyna Jedynak¹, Barbara Charmas², Barbara Wawrzaszek²

¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii, Zakład Chemii Fizycznej i Teoretycznej, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce
e-mail: kjedynak@ujk.edu.pl

²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chromatografii, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Znacząco wzrosło zainteresowanie wykorzystaniem biowęgla w ochronie środowiska ze względu na jego właściwości fizykochemiczne. Duża powierzchnia, mała gęstość nasypowa, duża stabilność i duża zdolność adsorpcyjna biowęgla sprawiają, że jest on szeroko stosowany w zrównoważonym środowisku i zielonych technologiach: monitoring zanieczyszczeń powietrza, oczyszczaniu ścieków, biotechnologii i technologiach energii odnawialnej, superkondensatory, katalizatory i zielone nanokompozyty. Przygotowanie i zastosowanie biowęgla jest jedną ze skutecznych metod recyklingu odpadów [1].

W pracy przeprowadzono pirolizę biomasy leśnej (szyszek, trocin oraz kory jodły). Otrzymane biowęgle aktywowano za pomocą CO₂. W celu scharakteryzowania właściwości powierzchniowych finalnie otrzymanych materiałów wykorzystano następujące techniki analityczne: izotermy adsorpcji azotu, skaningową mikroskopię elektronową (SEM), analizę termiczną (TG, DTG i DTA), metodę miareczkowania Boehma oraz oznaczania punktu zerowego ładunku (pH_{pzc}). Wykazano, że biomasa leśna może być z powodzeniem stosowana jako ekonomiczny prekursor do produkcji efektywnych adsorbentów węglowych o bardzo dobrych parametrach struktury porowatej: dużej powierzchni właściwej, dużej objętości porów oraz dobrej zdolności adsorpcyjnej. Wszystkie otrzymane aktywowane biowęgle charakteryzują się silnie rozwiniętą mikroporowatością. Badane materiały aktywowane mają powierzchnię właściwą od 746 do 1286 m² g⁻¹. Maksymalna zdolność adsorpcji NH₃ aktywowanego biowęgla wynosi 2,93 mg g⁻¹. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki badań, można stwierdzić, że otrzymane biowęgle są obiecującymi materiałami do wychwytywania szkodliwego dla środowiska gazowego amoniaku, ewentualnie innych toksycznych gazów.



Rys. 1. Porównanie pojemności adsorpcyjnych amoniaku dla aktywowanych biowęgli otrzymanych z biomasy leśnej.

Podziękowanie: Badania finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt badawczy SUPB.RN.23.254.

1. K. Jedynak, B. Charmas, *Materials* 2021, 14, 3859



Synteza i ocena wpływu struktury komonomeru na właściwości fizykochemiczne nowych polimerowych sorbentów z dodatkiem skrobi

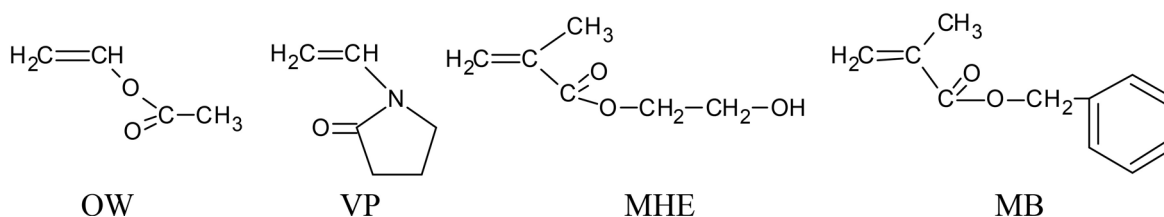
Beata Podkościelna¹, Bogdan Tarasiuk¹, Monika Wawrzekiewicz²

¹Katedra Chemii Polimerów, ²Katedra Chemii Nieorganicznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin.
e-mail: beata.podkoscielna@mail.umcs.pl

Postępująca degradacja środowiska naturalnego powoduje, iż jego ochrona staje się coraz większym wyzwaniem dla naukowców i przemysłu. Jednym z kluczowych obszarów poszukiwań nowych dróg i możliwości jest rozwój materiałów sorpcyjnych z odnawialnych źródeł. Materiały dotychczas stosowane, zwłaszcza te oparte na polimerach, odgrywają ważną rolę w procesach uzdatniania wody, gdzie skuteczne usuwanie zanieczyszczeń jest nie tylko kwestią zdrowia publicznego, ale także ważnym elementem zrównoważonego rozwoju. Jednak z uwagi na wyczerpywanie się złóż węglowodorów kopalnych oraz ich negatywny wpływ na środowisko, istnieje pilna potrzeba opracowania nowych materiałów sorpcyjnych, które skutecznie usuwają zanieczyszczenia, a jednocześnie są bardziej przyjazne dla środowiska. Pomimo ogromnego postępu w dziedzinie sorbentów nadal istnieją wyzwania, którym należy sprostać. Należą do nich m.in. poprawa efektywności sorpcji, zwiększenie trwałości materiałów sorpcyjnych oraz zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko naturalne podczas produkcji i utylizacji tych materiałów [1-2].

Celem prezentowanych badań była synteza nowych sorbentów na bazie dimetakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA), dimetakrylowego glikolu trietylowego (TriGDMA) i rozpuszczalnej skrobi (St) oraz ocena wpływu struktury komonomeru na właściwości fizykochemiczne i efektywność sorpcji otrzymanych materiałów. Jako komonomery zastosowano: octan winylu (OW), *N*-winylo-2-pirolidon (VP), metakrylan 2-hydroksyetylu (MHE) lub metakrylan benzylu (MB). Materiały w postaci mikrosfer otrzymano z dodatkiem 30% wag. biodegradowalnej skrobi rozpuszczalnej. Struktury chemiczne otrzymanych sorbentów potwierdzono za pomocą analizy ATR-FTIR.

W dalszym etapie badań materiały zostaną przetestowane jako efektywne sorbenty jonów metali ciężkich oraz toksycznych związków organicznych z roztworów wodnych. Oceniona zostanie również zdolność do biodegradacji przy użyciu przyspieszonych testów starzeniowych.



Rys. 1. Wzory strukturalne komonomerów użytych do polimeryzacji.

1. V. Katheresan, J. Kansedo, S. Y. Lau, J. Environ. Chem. 2018, 6, 4676
2. G. L. Dotto, J. M. N. Santos, I. L. Rodrigues, R. Rosa, F. A. Pavan, E. C. Lima J. Colloid Interface Sci. 2015, 446, 133

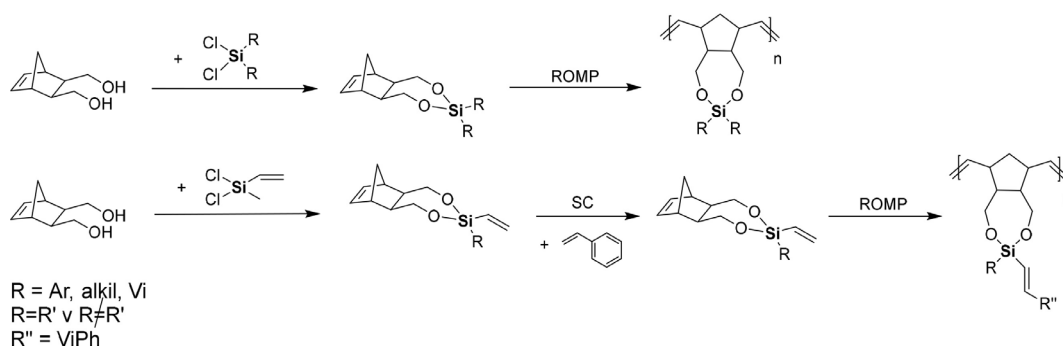


Synteza i charakterystyka nowych norboneno-krzemopochodnych materiałów polimerowych na drodze polimeryzacji typu ROMP

Jerzy Garbarek, Mariusz Majchrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: jergar@amu.edu.pl

Najnowsze badania nad reakcjami metatezy olefin wciąż pokazują niezbadany potencjał w produkcji hybrydowych materiałów polimerowych zdolnych do wykazywania interesujących właściwości, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, takich jak, materiały do separacji gazów¹ czy produkcji materiałów niepalnych². Wśród tych procesów metatetyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROMP) jest postrzegana jako doskonały przykład uzyskiwania liniowych, nienasyconych łańcuchów polimerowych z przyłączonymi różnorodnymi grupami funkcyjnymi³.



Rys. 1 Synteza i modyfikacja (SC) materiałów krzemopochodnych

W tym komunikacie prezentujemy skuteczną procedurę pozyskiwania zupełnie nowych norboneno-pochodnych materiałów zawierających ugrupowania sililo-eterowe, poprzez reakcje kondensacji i polimeryzację ROMP. Dodatkowo omawiamy modyfikację układów winylosililowych, poprzez proces sprzężenia winylosilanów (SC) połączonych z polimeryzacjami.

Podziękowanie: Chciałbym podziękować grupie badawczej Dr Ahmeda Eissy z Uniwersytetu w Wolverhampton, za pomoc w badaniach TGA/DSC oraz SEM (ID-UB 115/13/UAM/0037).

1. A. I. Wozniak et al., Polym. Chem., 2023, 14, 5274-5285
2. P. Yang et al., Materials Today Communications, 2019, 19, 186-195
3. M. Majchrzak, P.J. Hine, E. Khosravi, Polymer (UK), 2012, 53, 5251-5257

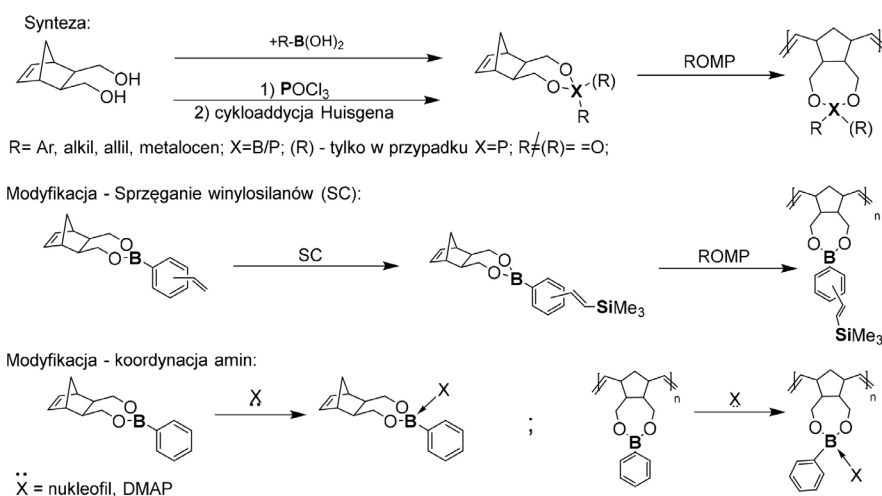


Nowe boro-, fosforo-pochodne norbornenu i ich materiały polimerowe, otrzymywane na drodze polimeryzacji typu ROMP

Jerzy Garbarek, Mariusz Majchrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: jergar@amu.edu.pl

Metatetyczna polimeryzacja z otwarciem pierścienia (ROMP) jest jednym z narzędzi chemii metaloorganicznej umożliwiającą otrzymywanie liniowych, nienasyconych łańcuchów polimerowych posiadających wiele, różnorodnych grup funkcyjnych w łańcuchach bocznych¹. Materiały hybrydowe otrzymywane tym sposobem znajdują zastosowania jako sensory² oraz w elektrochemii i jako materiały elektrochromowe³.



Rys.1 Otrzymywanie materiałów polimerowych boru i fosforu

Na posterze zamieścimy nową, efektywną procedurę otrzymywania norborneno-pochodnych polimerów związków boru oraz fosforu. Ponadto, przedstawione zostaną wybrane modyfikacje (cykloaddycja Huisgena, sprzęganie winylosilanów (SC), procesy koordynacji) włącznie z polimeryzacjami ROMP.

Podziękowanie: Chciałbym podziękować grupie badawczej Dr Ahmeda Eissy z Uniwersytetu w Wolverhampton, za pomoc w badaniach TGA/DSC oraz SEM (ID-UB 115/13/UAM/0037).

1. M. Majchrzak, P.J. Hine, E. Khosravi, *Polymer (UK)*, 2012, 53, 5251-5257
2. N. Luisier, R. Scopelliti and K. Severin, *Soft Matter*, 2016, 12, 588-593
3. Wen-Ming Wan et al., *Macromolecules*, 2017, 50, 17, 6872-6879



Pasty pigmentowe o podwyższonej odporności na czynniki atmosferyczne

Marta Tokarska

Inchem Polonia Sp. z o.o.

Pigmenty stosowane w powłokach malarskich i tynkach elewacyjnych są narażone na działanie czynników atmosferycznych, takich jak promieniowanie UV, wilgotność, zanieczyszczenia powietrza czy ekstremalne temperatury. Czynniki te, w szczególności promieniowanie UV, powodują stopniowe płowienie kolorów oraz degradację powłok. Szereg powszechnie stosowanych pigmentów nie jest dostatecznie odporne powyższe czynniki, co skutkuje stopniowym zmniejszaniem estetyki i funkcjonalności powłok malarskich i tynków elewacyjnych.

Celem usunięcia powyższych wad zaproponowaliśmy modyfikację receptur past pigmentowych. Zbadaliśmy wpływ absorberów UV oraz stabilizatorów HALS na odporności past pigmentowych na światło i inne czynniki atmosferyczne oraz ich wpływ na spowolnienie procesów degradacji powłok, zachowanie intensywności kolorów oraz ich trwałości, nawet przy długotrwałym narażeniu na działanie czynników atmosferycznych.

Podziękowanie: Projekt finansowany ze środków NCBiR na podstawie umowy nr POIR.01.01.01-00-0129/17-00.

1. A. Abacki, Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405 Literatura: Times New Roman 10, Tekst wyrównany z lewej. Interlinia pojedyncza, odstępy przed (0 pkt., po 3 pkt.)



Ekoinnowacje w konfekcjonowaniu: Pasty pigmentowe dla zrównoważonej przyszłości

Marta Tokarska

Inchem Polonia Sp. z o.o.

Obecnie na rynku nie istnieje rozwiązanie, które łączyłoby pełną dokładność dozowania past pigmentowych z proekologicznym podejściem do konfekcjonowania. Większość dostępnych produktów wymaga stosowania butelek polietylenowych, co generuje odpady i negatywnie wpływa na środowisko.

W odpowiedzi na te wyzwania, nasz projekt badawczo-rozwojowy skoncentrował się na opracowaniu innowacyjnego produktu – pasty pigmentowej zamkniętej w rozpuszczalnej kapsułce. To nowatorskie rozwiązanie eliminuje konieczność korzystania z plastikowych opakowań, a kapsułka całkowicie rozpuszcza się w farbie lub tynku. Dzięki temu, produkt pozwala na 100% dokładność dozowania. Przeprowadzone badania wykazały również, że nasz produkt zachowuje stabilność i swoje właściwości w różnych warunkach klimatycznych.

Podziękowanie: Projekt sfinansowany ze środków NCBiR na podstawie umowy nr POIR.01.01.01-00-0980/21-01



Od teorii do praktyki: funkcjonalizowane poliolefiny jako materiały przyszłości w gospodarce o obiegu zamkniętym

Małgorzata Stolarczuk^{1,*}, Wojciech Szot^{1,2}, Lidia Jasińska-Walc^{1,2}, Rob Duchateau^{2,3}

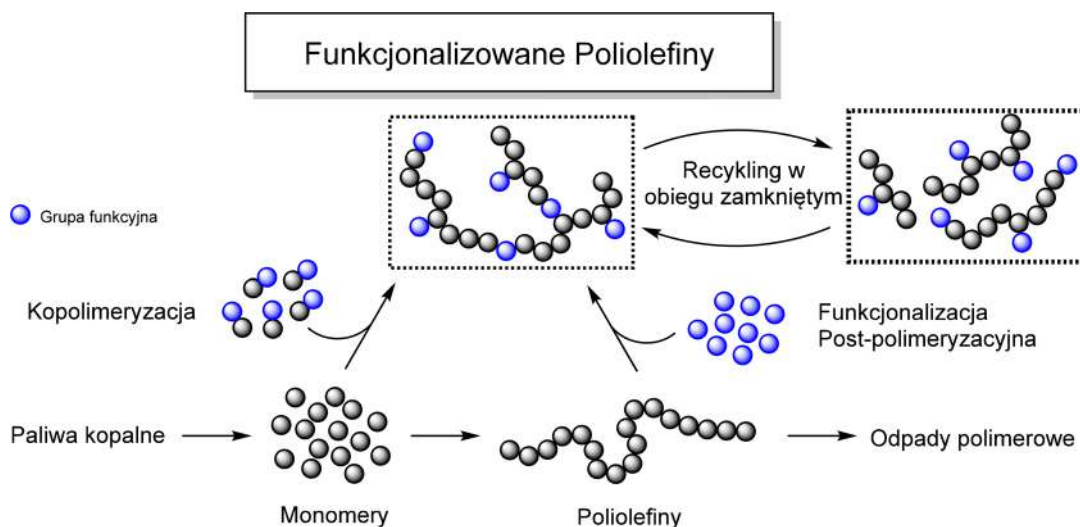
¹Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska

²SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, 6160 RD Geleen, The Netherlands

³Department of Chemical Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen,
The Netherlands

e-mail: *malgosiastolarczuk@gmail.com

Poliolefiny stanowią około 60 % rocznej światowej produkcji polimerów, a ich główne wykorzystanie obejmuje przemysł opakowaniowy, motoryzacyjny oraz sektor budowlany. [1-3] Pomimo ich głównych zalet, jakimi są niska cena produkcji, obojętność chemiczna oraz znacząca wytrzymałość mechaniczna, poliolefiny nie ulegają degradacji w środowisku naturalnym, co skutkuje ich akumulacją w ekosystemie. Ponadto poliolefiny wykazują niską energię powierzchniową oraz brak właściwości adhezyjnych. [4] Wprowadzenie polarnych grup funkcyjnych do łańcucha polimerowego zwiększa ich właściwości adhezyjne, reaktywność chemiczną oraz kompatybilność z innymi polimerami, co znacząco zwiększy ich potencjał aplikacyjny. [5] Funkcjonalne poliolefiny budzą rosnące zainteresowanie w środowisku naukowym dzięki szerokiemu spektrum grup funkcyjnych, różnorodnej topologii polimerów oraz łatwej możliwości modyfikacji ich właściwości fizyko-mechanicznych. Czy jednak mają one realne perspektywy zastosowania w przemyśle oraz w życiu codziennym? W ramach niniejszego wystąpienia zostaną szczegółowo omówione metody syntez funkcjonalizowanych poliolefin, a także zostanie zaprezentowane ich potencjalne zastosowanie jako materiałów przyszłości.



Rys. 1. Gospodarka liniowa poliolefin oraz ich funkcjonalizacja jako strategia zrównoważonego rozwoju w gospodarce o obiegu zamkniętym.

1. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. *Sci. Adv.*, 2017, 3, 1.
2. Hayes, G.; Laurel, M.; Mac Kinnon, D.; Zhao, T.; Houck, H. A.; Becer, C. R. *Chem. Rev.* 2023, 123, 2609.
3. Jubinville, D.; Esmizadeh, E.; Saikrishnan, S.; Tzoganakis C.; Mekonnen, T. *Sustain. Matter. Techno.* 2020, 25, 1.
4. Burnett, D. J.; Thielmann, F.; Ryntz, R. A. *J. Coat. Technol. Res.* 2007, 4, 211.
5. Jasinska-Walc, L.; Bouyahyi. M.; Duchateau, R. *Acc. Chem. Res.* 2022, 55, 1985.



Chiralne, nematyczne, mezoporowate krzemionki organiczne – preparatyka, modyfikacje i wybrane właściwości

Joanna Szymkowiak

*Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań*

*Faculty of Science, Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver BC, Kanada
e-mail: joanna.szymkowiak@amu.edu.pl*

W naturze znaleźć można unikalne materiały, których elementy budulcowe tworzą chiralne (helikalne) struktury, które makroskopowo przy wykorzystaniu światła wykazują efekt koloryzacji strukturalnej: pancerze chrząszczy *Chrysina gloriosa*, skrzydła motyli *Morpho*, owoce *Polia condensata*.¹ W laboratorium, chiralne, opalizujące materiały otrzymujemy wykorzystując nanokryształy celulozy (CNC), a ich struktura wynika z naturalnego utworzenia przez bloki budulcowe lewoskrętnej helisy.²

Nanokryształy celulozy wykorzystywane są w preparatyce biokompozytów oraz w szablonowej syntezie chiralnych krzemionek i krzemionek organicznych.³ Chiralna, nematyczna, mezoporowata krzemionka organiczna (CNMO) ma unikalne właściwości sorpcyjne, opalizujące i optyczne.⁴

W preparatyce CNMO wykorzystuje się mostkowane alkoksylany oraz zawieszinę nanokryształów celulozy. Jednak ograniczona liczba dostępnych na rynku prekursorów krzemioorganicznych do tworzenia omawianych krzemionek organicznych determinuje ich limitowany zakres właściwości chemicznych i mechanicznych.

W prezentacji zostanie przedstawiona opracowana efektywna metoda funkcjonalizacji filmów CNMO, która nie wpływa destrukcyjnie na chiralną, nematyczną strukturę materiału.⁵ Zmodyfikowane materiały wykazują dodatkowe właściwości hydrofobowe oraz kompleksujące, dzięki którym mogą zostać wykorzystane jako wskaźniki wilgoci czy też membrany do sekwestracji jonów.

Podziękowanie: Badania wykonane podczas stażu podoktorskiego zrealizowanego w ramach programu im. M. Bekkera Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA PPN/BEK/2019/1/00018) w grupie badawczej kierowanej przez Prof. Marka MacLachlana na Uniwersytecie Kolumbii Brytyjskiej (Kanada, BC).

1. A. Tran, C.E. Boott, M.J. MacLachlan, *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905876.
2. Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, *Chem. Rev.* 2010, 110, 3479–3500.
3. K.E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M.J. MacLachlan, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 867–870.
4. A.S. Terpstra, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan, *Adv. Funct. Mater.* 2017, 27, 1703346.
5. J.K. Szymkowiak, C.M. Walters, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022, e202200218.



Materiały węglowe otrzymane z biomasy roślinnej jako potencjalne adsorbenty oraz składniki preparatów kosmetycznych

Natalia Ławniczak, Piotr Nowicki

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: piotr.nowicki@amu.edu.pl*

Węgłe aktywne to materiały porowate o znakomitych właściwościach adsorpcyjnych. Za sprawą silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz rozbudowanego i zarazem polidispersyjnego systemu porów, mogą one skutecznie pochłaniać wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia oraz substancje niepożądane, zarówno z fazy ciekłej, jak i gazowej. Ponadto są to materiały, które można otrzymać z biomasy roślinnej, a więc są ekologiczne i przyjazne środowisku. Co ważne, koszty ich produkcji oraz utylizacji są relatywnie niskie, a procedura wytwarzania nie wymaga zbyt dużego nakładu pracy.

Z wyżej wymienionych powodów, węgle aktywne są coraz częściej wykorzystywane nie tylko w procesach uzdatniania wody lub oczyszczania ścieków, ale przede wszystkim w wielu gałęziach nowoczesnego przemysłu [1,2]. Doskonałym przykładem jest branża kosmetyczna, gdzie adsorbenty węglowe znajdują szerokie zastosowanie zarówno jako materiały do oczyszczania surowców, jak również jako składniki aktywne preparatów pielęgnacyjnych o działaniu oczyszczającym i/lub wygładzającym skórę.

Zasadniczym celem prezentowanych badań było otrzymanie serii biowęgli aktywnych na drodze obróbki termochemicznej pozostałości po ekstrakcji olejku eterycznego z liści babki lancetowatej (*Plantago Lanceolata* L.). Materiał wyjściowy poddano dwóm wariantom konwersji, tj. aktywacji bezpośredniej za pomocą tlenku węgla(IV) w temperaturze 750°C oraz aktywacji chemicznej za pomocą kwasu fosforowego(V) w temperaturze 550°C, przy stosunku wagowym prekursor-aktywator 1:2. Dla wytworzonych materiałów węglowych przeprowadzono podstawową charakterystykę fizykochemiczną, obejmującą określenie składu elementarnego, zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych, wartości pH wyciągu wodnego oraz rodzaju wytworzonej struktury porowatej. Zbadano także przydatność otrzymanych węgli aktywnych do usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworów wodnych oraz jako dodatku do preparatów kosmetycznych przeznaczonych do codziennej pielęgnacji skóry.

Wykazano, że wariant metody aktywacji zastosowany podczas obróbki prekursora ma istotny wpływ na parametry fizykochemiczne oraz zdolności sorpcyjne wytwarzanych materiałów. Produkt aktywacji bezpośredniej charakteryzuje się intensywnie czarnym zabarwieniem cząstek, dość wysoką zawartością domieszek mineralnych (tzw. popiołu), zasadowym charakterem powierzchni (pH około 10) oraz umiarkowanie rozwiniętą powierzchnią właściwą z wyraźną przewagą mikroporów. Z kolei węgiel uzyskany na drodze aktywacji chemicznej wykazuje kwasowy charakter powierzchni (pH wyciągu wodnego ok. 2) oraz silnie rozwiniętą strukturę porowatą, w której dominują małe mezopory, a jego cząstki posiadają grafitowe zabarwienie. Produkt aktywacji chemicznej charakteryzuje się ponadto znacznie wyższymi pojemnościami sorpcyjnymi, zarówno wobec substancji nieorganicznych, jak i organicznych. Z przeprowadzonych badań wynika również, że otrzymane węgle aktywne mogą być z powodzeniem stosowane jako składniki kosmetyków, które umożliwiają efektywną adsorpcję zanieczyszczeń oraz usuwanie nadmiaru łoju i sebum ze skóry.

1. M. Gęca, M. Wiśniewska, P. Nowicki, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022, 305, 102687
2. T.J. Bandosz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Ltd, 2006



Otrzymywanie i badanie wybranych właściwości fizykochemicznych kompozytu hydroksyapatyt/TiO₂

Ewa Skwarek¹, Kornelia Misiołek¹, Paulina Skwarek²

¹UMCS, Wydział Chemii, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej,
Pl. Marii Skłodowskiej-Curie, 20-031 Lublin,
e-mail: ewa.skwarek@mail.umcs.pl;

²UM im. Karola Marcinkowskiego, Wydział Lekarski, ul. Bukowska 70, 60-812 Poznań

Kompozyt hydroksyapatytu (HAP) z tlenkiem tytanu(IV) może znaleźć zastosowanie jako czujnik elektrochemiczny w ilościowym oznaczaniu specyficznych biomarkerów kwasu paraaminohipurowego (WWA) i kwasu moczowego (UA). Jednym z najbardziej znanych źródeł wielu biomarkerów jest ludzki mocz, który może stać się szybkim, nieinwazyjnym, niedrogim i skutecznym narzędziem diagnostycznym różnych chorób człowieka. Kwas paraaminohipurowy (WWA), pochodna kwasu hipurowego występującego w moczu, stosowany jest jako biomarker w diagnostyce chorób nerek. Badania PAH określają zdolność nerek do łączenia kwasu benzoowego z WWA poprzez określenie, czy WWA są wydalane z moczem, czy z surowicą krwi [1]. Otrzymano kompozyt hydroksyapatytu i anatazu. Strukturę krystalograficzną określono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Następnie zbadano wielkość cząstek. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że kompozyt ma większy rozmiar cząstek niż czysty anataz. W ostatnim etapie badań zmierzono zależność potencjału zeta od pH oraz wartości p*H*_{IEP}.

Do syntezy hydroksyapatytu i jego kompozytu z anatazem wykorzystano następujące odczynniki: wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂ firmy Aldrich, uwodniony wodorofosforan wapnia CaHPO₄*2H₂O firmy Fluka, kwas octowy 80% firmy POCh Gliwice, tlenek tytanu – anataz (firmy Sigma Aldricha). Syntezę przeprowadzono metodą mokrą. Wartość pH i temperaturę reakcji dobrano tak, aby powstały hydroksyapatyt miał odpowiednią dyspersję i wielkość ziaren. Po otrzymaniu kompozytu przemyto go wodą redestylowaną, a następnie odwirowano w celu usunięcia zanieczyszczeń z otrzymanych syntez. Płukanie prowadzono do uzyskania stałej wartości przewodności wody nad adsorbentami. Następnie osad wysuszono. Badania dyfrakcyjne XRD przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PANalytical. Dyfraktometr ten umożliwia analizy fazowe i badania strukturalne próbek proszków w standardowych geometriach pomiarowych. Pomiar wielkości cząstek i potencjału zeta wykonano za pomocą urządzenia Zetasizer Nano-ZS90 firmy Malvern, a obliczenia wykonano przy użyciu odpowiedniego oprogramowania. Do pomiarów potencjału ζ stosowano roztwór NaNO₃ o stężeniu 0,001 mol/dm³.

Strukturę krystalograficzną określono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich i po porównaniu z bazą danych stwierdzono, że wytworzyły się drobnokrystaliczne formy adsorbentów. Następnie zbadano wielkość cząstek każdej próbki. Uzyskane wyniki wskazują, że kompozyty mają znacznie większe rozmiary niż same odmiany tlenkowe, co wynika z powstawania aglomeratów. W ostatnim etapie badań zmierzono zależność potencjału zeta od pH oraz wartość p*H*_{IEP}, która dla wszystkich badanych układów była mniejsza od 2. Przy wartościach pH <3 badanej granicy faz ciało stałe/elektrolit dyspersja szybko ulega procesowi sedimentacji. W dalszym zakresie pH jest stabilny, kompozyt hydroksyapatytu i anatazu był bardziej stabilny niż hydroksyapatyt i rutyl.

1. V. Jokanovič, et al., Mater Sci.: Mater Med 2006, 17, 539

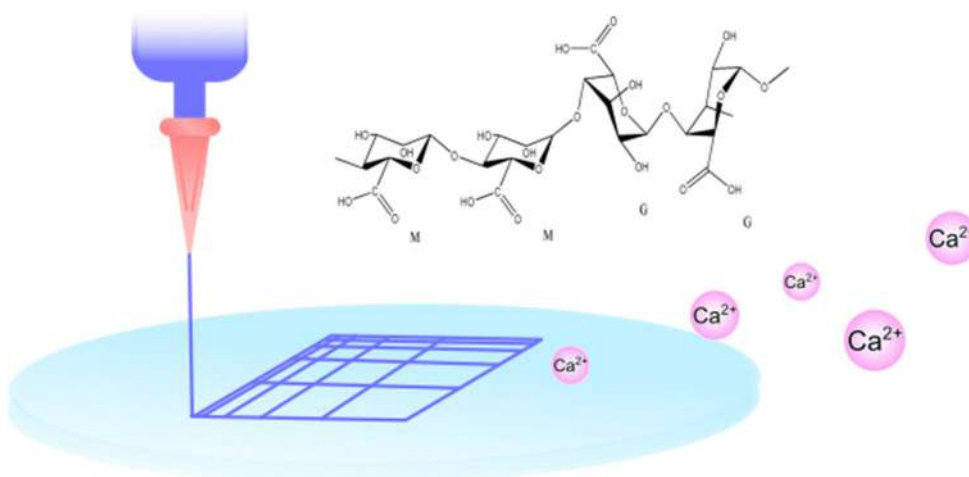


Charakterystyka hydrożeli na bazie alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz żelatyny pod względem wykorzystania ich w technice biodruku 3D

Julia Chmielewska, Paweł Majewski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
e-mail: jm.chmielews@student.uw.edu.pl.*

Na przestrzeni ostatnich lat, wiele uwagi poświęca się technikom wytwarzania przyrostowego struktur biologicznych, między innymi ze względu na rosnące zapotrzebowanie ze strony sektora medycznego, jak i spożywczego. Niewątpliwie dużą rolę w całym procesie odgrywają biotusze, jako materiał nośny dla struktur biologicznych, takich jak np. żywe komórki. Materiały takie, poza właściwościami mechanicznymi, muszą również charakteryzować się dużą biokompatybilnością, biodegradowalnością i brakiem immunogenności. Mając to na uwadze, przeprowadziłam charakterystykę mieszanin polimerów naturalnych, składających się z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz żelatyny w różnych proporcjach masowych. Podczas badań, odpowiednio sporządzone mieszaniny poddawałam procesowi wspomaganego ciśnieniem wytwarzania przyrostowego, a następnie oceniałam wpływ zmian parametrów procesowych na jakość wykonanego wydruku. Do analizowanych parametrów procesowych należały prędkość ekstruzji oraz prędkość ruchu głowicy. Ponadto, zbadałam eksperymentalnie lepkość pozorną mieszanin i oceniłam wpływ tego parametru na drukowalność oraz maksymalną rozdzielczość wydruków.



Rys. 1. Schemat wspomaganego ciśnieniem wytwarzania przyrostowego.

Na koniec przeprowadziłam analizę dynamiki sieciowania jonami dwuwartościowymi wybranych mieszanin mających w składzie alginian sodu i wpływu tego procesu na parametry wydruku. Strukturę hydrożeli po sieciowaniu obrazowałam przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wybrałam hydrożele posiadające najlepsze właściwości fizykochemiczne do możliwego zastosowania ich jako podłoże do hodowli komórek.

Podziękowanie: Podziękowanie dla firmy Sygnis S.A. za udostępnienie maszyny F-NIS 23151 do przeprowadzenia eksperymentów.

1. Gomathi, Thandapani & Susi, S & Abirami, D & P.N., Sudha. (2017). Size Optimization And Thermal Studies On Calcium Alginate Nanoparticles.



Organofunkcyjne silany, otrzymane w reakcji addycji tiol-Michaela, jako modyfikatory gąbek melaminowych

Agnieszka Przybylska¹, Hieronim Maciejewski^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,

²Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
e-mail: agnieszka.przybylska@amu.edu.pl

Reakcja addycji tiol-Michaela jest reakcją organiczną zachodzącą między tiolem, a związkiem nienasyconym posiadającym grupę wyciągającą elektrony, np. -CHO, -COR, -COOR, -COOH, -COCl, -CF₃, -CN czy -SO₃H. Może być inicjowana przez różne katalizatory, jak np. zasady, nukleofile, metale i związki metaloorganiczne oraz kwasy Lewisa¹.

Coraz częstsze katastrofy ekologiczne sprawiają, że badacze poszukują coraz to nowszych i wydajnych materiałów absorpcyjnych mogących rozdzielać mieszaninę woda-olej czy woda-rozpuszczalniki organiczne². Gąbki melaminowe wydają się być zatem ciekawym materiałem. Charakteryzują się trójwymiarową, wysoce porowatą strukturą zdolną do absorpcji. Są tanie i lekkie oraz łatwo dostępne handlowo, a co najważniejsze istnieje możliwość chemicznej funkcjonalizacji powierzchni³.

W tym komunikacie zostanie przedstawione wykorzystanie reakcji addycji tiol-Michaela w syntezie silanów. Otrzymane związki krzemorganiczne zostały następnie wykorzystane jako modyfikatory gąbek melaminowych, w celu otrzymania materiałów mogących rozdzielać mieszaninę woda-olej.

1. D.P.Nair, M. Podgorski, S.Chatani, T. Gong, W. Xi, C.R. Fenoli, C.N. Bowman, Chem. Mater., 2014, 26, 724
2. J. Wang, F. Wang, Y. Zhou, Y. Zhou, P. Gao, X. Men, Sci. China Technol. Sci. 2022, 65, 2631
3. Y. Feng, J. Yao, Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 7322



Organofunkcyjne silany jako prekursorzy hybrydowych materiałów o właściwościach hydrofobowych

Marta Kaczmarek¹, Agnieszka Przybylska¹, Hieronim Maciejewski^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań

²Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
e-mail: marta.kaczmarek@amu.edu.pl

Związki krzemoorganiczne swoje szerokie zastosowanie w otrzymywaniu powierzchni odpornych na wodę zawdzięczają niskiej energii powierzchniowej, odporności na wysokie temperatury oraz możliwości nakładania różnymi technikami [1]. Aby powierzchnię można było nazwać hydrofobową, powinna się charakteryzować kątem zwilżania wodą w przedziale 90°-180°. Jednakże maksymalny kąt zwilżania jaki można uzyskać na gładkiej powierzchni pokrytej powłoką o niskiej energii powierzchniowej to 120°. Aby poprawić właściwości hydrofobowe materiału, niezbędne jest nadanie mu odpowiedniej struktury [2]. Jedną z technik stosowanych do wytwarzania chropowatej powierzchni jest metoda zol-żel, pozwalająca na otrzymanie hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych [3]. W zależności od składu roztworu prekursora, a także warunków procesu hydrolizy i polikondensacji, powstałe powłoki będą różnić się między sobą morfologią oraz składem chemicznym powierzchni [4].

W efekcie przeprowadzonych badań otrzymano w procesie zol-żel szereg hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych, stosując tetraetoksylan jako prekursor nieorganiczny oraz funkcjonalizowane silany jako modyfikatory organiczne. Zsyntetyzowane w reakcji hydrosulfidowania silany różniły się między sobą długością łańcucha alkilowego. Otrzymane materiały hybrydowe wykorzystano do wytworzenia powłok na powierzchni szklanych płytek. Zmierzone kąty zwilżania wodą jednoznacznie potwierdziły hydrofobowość zmodyfikowanych powierzchni, wykazując dla najlepszej powłoki kąt 146,7°.

1. L. Li, B. Li, J. Dong, J. Zhang, J. Mater.Chem. A 2016, 4, 13677-13725
2. B. Bushan, w: Biomimetics. Springer Series in Materials Science, Springer, Cham 2018, 39-49
3. S. Amiri, A. Rahimi, Iran Polym J. 2016, 25, 559-577
4. L. Zhang, N. Zhao, J. Xu, J. Adhes. Sci. Technol. 2014, 28, 769-790



Olej z fusów kawowych jako źródło materiałów polimerowych

Maksymilian Kukuć^{1,2}, Anna Iuliano¹, Monika Słomka², Andrzej Plichta¹

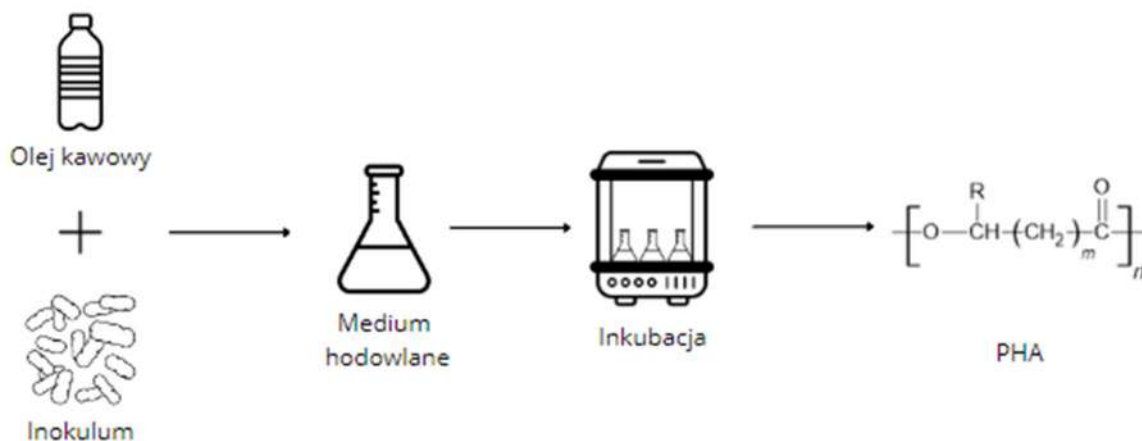
¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, e-mail: maksymilian.kukuc.dokt@pw.edu.pl

²EcoBean Sp. z o.o. ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, e-mail: m.kukuc@ecobean.pl

Kawa to jeden z najpopularniejszych napojów świata. Produkcja jej 1 kg generuje 17 kg CO₂ co czyni ją piątym emitentem wśród produktów żywnościowych. Biorąc pod uwagę fakt, że codziennie w Europie powstaje 9000 ton fusów kawowych, stają się one istotnym obciążeniem dla środowiska, ale jednocześnie jest to praktycznie nieograniczone źródło surowca do powtórnego wykorzystania. Zagospodarowanie fusów kawowych ma na celu wykorzystanie już raz wygenerowanego CO₂ i w znacznym stopniu obniżyć ślad węglowy produkcji kawy.

Olej kawowy, którego zawartość w fusach kawowych wynosi od 15% do 30% wagowych, jest bogatym źródłem kwasów tłuszczowych, które mogą być wykorzystane jako źródło węgla do wzrostu mikroorganizmów. Przy ograniczonej zawartości azotu i fosforu oraz nadmiarze węgla, niektóre szczepy bakteryjne są zdolne do wydajnej produkcji poliestrów z rodziny polihydroksyalkanianów (PHA). Polimer ten stanowi ich materiał zapasowy. PHA są szczególnie atrakcyjne do zastosowań w przemyśle biomedycznym oraz opakowaniowym ze względu na swoją biokompatybilność, a także podatność na biodegradację, szczególnie w środowisku naturalnym.

Prezentowane wyniki dotyczyć będą mikrobiologicznej syntezy polihydroksyalkanianu (PHB) o wysokiej masie molowej za pomocą szczepu *Cupriavidus necator* (Rys. 1). Medium wzrostu stanowiło podłoże mineralne oraz olej z fusów kawowych zastosowany jako źródło węgla. W ramach badań ustalono jaki wpływ na akumulację PHB ma sposób prowadzenia hodowli (ciągły/z replikacją) oraz stosunek węgla do azotu. Dla najkorzystniejszych warunków prowadzenia hodowli mikroorganizmu otrzymano PHB o masie molowej 550 kg/mol.



Rys. 1. Schemat otrzymywania polihydroksyalkanianów metodą mikrobiologiczną.



Di- oraz tetra(alkenylo)funkcyjne silseskwioksany typu double-decker jako modyfikatory polisiloksanów

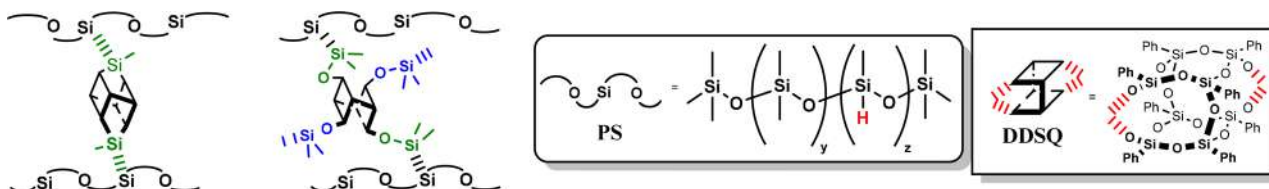
Katarzyna Mituła-Chmielowiec, Rafał Januszewski, Beata Dudziec

Wydział Chemii, Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8 oraz 10, 61-614 Poznań;
e-mail: katarzyna.mitula@amu.edu.pl

Hybrydowanie związków krzemoorganicznych oferuje możliwość stworzenia zaawansowanych, wielofunkcyjnych materiałów, dzięki połączeniu właściwości segmentów zarówno organicznych, jak i nieorganicznych w jednej strukturze. Wyróżnić można dwa fundamentalne przykłady tego typu związków, oba oparte na wiązaniach siloksanowych tj. Si-O-Si, a mianowicie nanometryczne, trójwymiarowe struktury zwane silseskwioksanami (kubiczne typu T_8 oraz double-decker **DDSQ**) oraz najbardziej rozpoznawalne i badane polimery krzemoorganiczne- polisiloksan (PS). Układy te dzięki swoim unikatowym właściwościom, m.in. stabilność termiczna, odporność na utlenianie czy nietoksyczność, znalazły ogromną ilość zastosowań w prawie wszystkich gałęziach przemysłu, a także w życiu codziennym.¹ Przyszłość polisiloksanów jest w dużej mierze związana z modyfikacją ich struktury organicznymi grupami funkcyjnymi, w celu uzyskania polimerów o specyficznych, pożądanych własnościach. Jednakże doniesienia literaturowe dotyczące modyfikacji polisiloksanów, poprzez wprowadzenie do ich matrycy silseskwioksanów, są nadal nieliczne.²

Optymalizacja procesu hydrosililowania wybranych polisiloksanów, zawierających w swojej strukturze reaktywne ugrupowania Si-H za pomocą odpowiednio funkcjonalizowanych silseskwioksanów, pozwoliła na otrzymanie serii układów o charakterze hybrydowym.

Ich charakterystyka pozwoliła na wskazanie zależności pomiędzy budową silseskwioksanów, a właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi otrzymanych materiałów.³



Rys. 1. Struktury prezentowanych materiałów polimerowych.

Podziękowanie: Narodowe Centrum Nauki: PRELUDIUM UMO-2017/27/N/ST5/00175 oraz ETIUDA UMO- 2020/36/T/ST5/00072.

1. S. Kalia, K. Pielichowski, Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials 2018, Springer, 1-462.
2. U. Eduok, O. Faye, J. Szpunar, Progress in Organic Coatings 2017, 111, 124-163.
3. K. Mituła, R. Januszewski, J. Duszczyk, M. Rzonsowska, B. Dudziec, European Polymer Journal 2022, 171, 111191.



Kierowana materiałami ciekłokrystalicznymi samoorganizacja nanokryształów perowskitowych

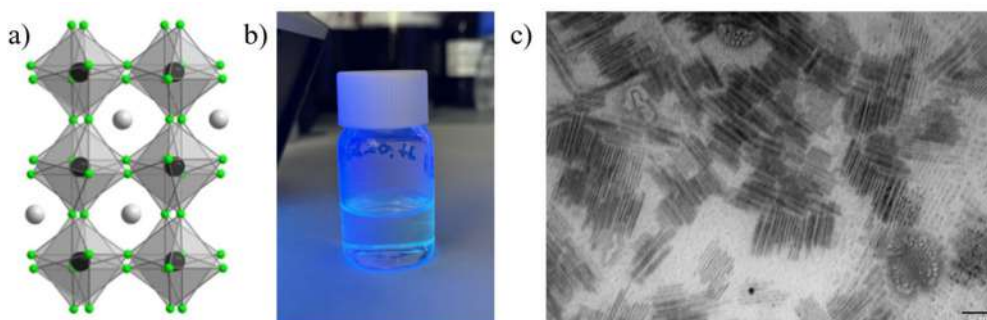
Julia Abramowicz, Mateusz Pawlak, Dorota Szepke, Wiktor Lewandowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: jk.abramowicz@student.uw.edu.pl*

W ostatnim czasie perowskity zyskują popularność jako nowa klasa materiałów półprzewodnikowych. Jest to grupa związków krystalicznych o ogólnym wzorze ABX_3 , w których kationy A znajdują się we wnękach utworzonych przez kationy B otoczone oktaedrycznie anionami X. [1]

Podgrupą, która cieszy się dużym zainteresowaniem są nanokryształy perowskitowe (NC), które w swojej strukturze jako anion zawierają halogenek – brom, chlor, jod. Cechuje je wysoka wydajność fotoluminescencji oraz wąskopasmowa emisja, która może być przestrajalna w zakresie światła widzialnego poprzez zmianę składu halogenków w sieci perowskitu. Obserwuje się przesunięcie od emisji światła o barwie fioletowej dla $ABC\text{I}_3$, poprzez niebiesko-zieloną dla $AB\text{Br}_3$ do czerwonej dla $AB\text{I}_3$. Te właściwości dają im ogromny potencjał do zastosowań w fotowoltaice, optoelektronice czy fotokatalizie. [2]

W swojej pracy syntezuję nanokryształy perowskitowe o wzorze CsPbBr_3 , których wyjątkową cechą jest ostateczny kształt o geometrii nanopłytki. [3] Charakterystykę otrzymanych nanokryształów dokonałam za pomocą spektroskopii UV-Vis, spektrofotometrii oraz za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Uzyskane CsPbBr_3 NC zostały następnie dodane do materiałów ciekłokrystalicznych o różnorodnych morfologiach w celu osiągnięcia ich samoorganizacji.



Rys. 1. Na rysunkach przedstawiono a) strukturę krystaliczną perowskitów [3], b) zsyntezowane nanokryształy CsPbBr_3 w heksanie, c) zdjęcie TEM zsyntezowanych nanokryształów CsPbBr_3 .

1. A. Dey et al., ACS Nano, 2021, 15, 7, 10775-10981
2. S. Seth et al., ACS Energy Lett. 2019, 4, 7, 1610-1618
3. C. Otero-Martines et al., Angew. Chem. 2021, 133, 51, 26881-26888



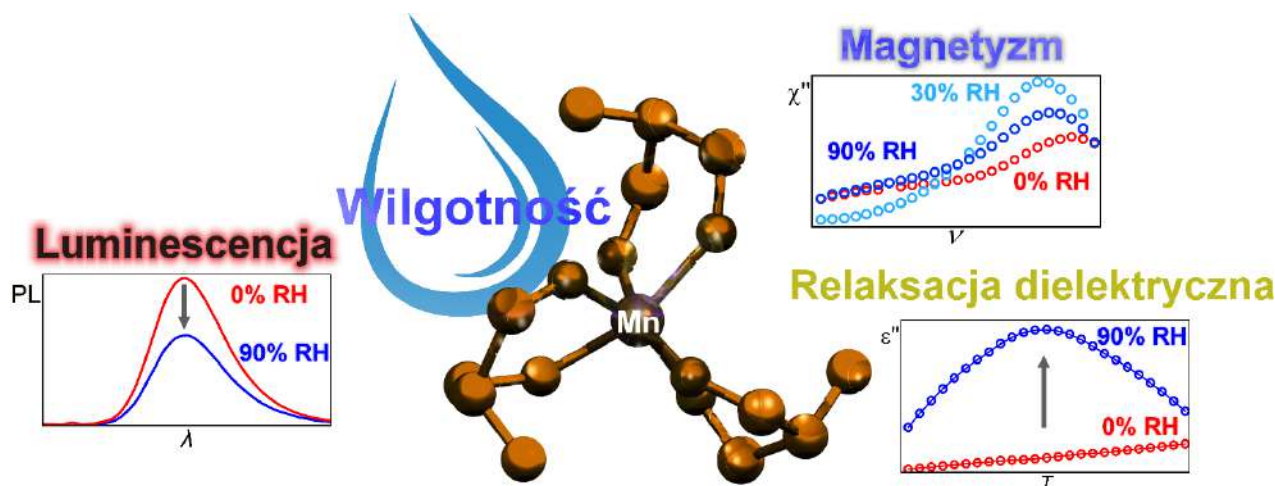
Luminescencyjna, dielektryczna i magnetyczna odpowiedź na zmianę wilgotności w polarnych materiałach molekularnych opartych na jonach Mn^{2+}

Aleksander Hoffman,^{a,b} Jan Rzepiela,^{a,b} Michał Heczko,^a Jakub J. Zakrzewski,^{a,b} Junhao Wang,^{c,d} Hiroko Tokoro,^c Shin-ichi Ohkoshi,^d Sebastian Baś,^a Szymon Chorazy.^a

^aWydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska; ^bSzkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska; ^cKatedra Inżynierii Materiałowej, Wydział Nauk Czystych i Stosowanych, Uniwersytet w Tsukubie, Tsukuba, Japonia; ^dWydział Chemii, Szkoła Nauk Ścisłych, Uniwersytet Tokijski, Tokio, Japonia. e-mailowy a.hoffman@doctoral.uj.edu.pl

W ostatnich latach materiały molekularne oparte na kompleksach szeroko dostępnych metali, takich jak mangan, chrom, żelazo czy kobalt, wzbudzają coraz większe zainteresowanie naukowe, ze względu na ich potencjał w zastępowaniu metali ziem rzadkich lub bardzo drogich ciężkich metali przejściowych w konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), pamięci optycznych, czy sensorów, a także ze względu na ich szeroki zakres właściwości magnetycznych, magnetooptycznych i magneto-chiralnych.¹⁻⁶

W niniejszej pracy prezentujemy nowatorskie wielofunkcyjne sensory luminescencyjne bazujące na kompleksach $Mn(II)$ z ligandami fosfotlenowymi (L), tworzącymi hybrydowe sole organiczno-nieorganiczne typu $[Mn^II(L)_3][Mn^IVCl_4]$. Otrzymane materiały krystalizują w polarnych grupach przestrzennych, co wywołuje zjawisko generowania drugiej harmonicznej (SHG). Prezentowane materiały wykazują również szereg właściwości fizycznych wrażliwych na wilgotność (RH), w tym silną fotoluminescencję w ciele stałym w temperaturze pokojowej, efekty powolnej relaksacji magnetycznej poniżej 10 K oraz relaksację dielektryczną (Rys. 1). Potencjał wykrywania wilgotności przez prezentowane materiały omówiony jest zatem z punktu widzenia zarówno właściwości optycznych, magnetycznych, jak i dielektrycznych.



Rys. 1. Graficzne przedstawienie kationowego kompleksu $[Mn^II(L)_3]^{2+}$ (środek) będącego podstawą raportowanych sensorów wilgotności, wraz z zależnymi od relatywnej wilgotności właściwościami luminescencyjnymi (lewo), magnetycznymi i dielektrycznymi (prawo).

Podziękowanie: Praca została sfinansowana ze środków Unii Europejskiej (ERC, LUMIFIELD, grant nr 101042112). Wyrażone poglądy i opinie są jednak wyłącznie poglądami i opiniami autora (autorów) i niekoniecznie odzwierciedlają poglądy i opinie Unii Europejskiej lub Europejskiej Rady ds. Badań Naukowych. Ani Unia Europejska, ani organ przyznający pomoc nie mogą ponosić za nie odpowiedzialności.

1. Q. Zhao, F. Li, C. Huang. Chem. Soc. Rev. 39, 3007–3030 (2010); 2. J. Ferrando-Soria, E. Pardo, et al. Adv. Mater. 24, 5625–5629 (2012); 3. O. S. Wegner. J. Am. Chem. Soc. 140, 13522–13533 (2018); 4. A. S. Berezin, D. G. Samosenko, V. K. Brel, A. V. Artem'ev. Dalton Trans. 47, 7306–7315 (2018); 5. S. Chorazy, J. J. Zakrzewski, et al. Chem. Soc. Rev. 49, 5945–6001 (2020); 6. C. Förster, K. Heinze. Chem. Soc. Rev. 49, 1057–1070 (2020).



Poli(2-oksazoliny) funkcjonalizowane związkami chelatującymi do zastosowań antybakteryjnych

Marcelina Bochenek¹, Barbara Mendrek¹, Wojciech Wałach¹, Aleksander Foryś¹, Jerzy Kubacki²,
Łukasz Jałowiecki³, Jacek Borgulat³, Grażyna Płaza⁴, Agnieszka Klama-Baryła⁵, Anna Sitkowska⁵,
Agnieszka Kowalczyk¹, Natalia Oleszko-Torbus¹

¹Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk,
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze

²Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach,
ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

³Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, ul. Kossutha 6, 40-844 Katowice

⁴Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska, ul. Roosevelta 26-28, 41-800 Zabrze

⁵Centrum Leczenia Oparzeń im. Dr. Stanisława Sakiela w Siemianowicach Śląskich,
ul. Jana Pawła II 2, 41-100 Siemianowice Śląskie

W ramach przeprowadzonych badań uzyskano koniugat kopolimeru opartego na 2-oksazolinach i związku chelatującego, który może kompleksować jony odpowiedzialne za stabilizację bakteryjnej zewnętrznej błony komórkowej. Zaproponowana strategia demonstruje nowe podejście do syntezy polimerów antybakteryjnych i redefiniuje możliwości ich interakcji z bakteriami. Kopolimer 2-etylo- i 2-(3-butenylo)-2-oksazoliny (POx) został zmodyfikowany środkiem chelatującym DOTA, przez co wygenerowano w makrocząsteczce zdolność do kompleksowania jonów (POx-DOTA). Otrzymany koniugat został scharakteryzowany z wykorzystaniem technik chromatografii żelowej z detekcją wielokątowego rozpraszania światła i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego. Wykazano, że POx-DOTA tworzy nanostruktury w roztworach wodnych i wykazuje zdolność do kompleksowania jonów Ca^{2+} . Obrazowano interakcje między POx-DOTA i modelowym szczepem bakterii Gram-ujemnych *E. coli* za pomocą mikroskopii TEM. Badania te wykazały, że koniugat był zdolny do niszczenia błony komórkowej bakterii, prowadząc do jej rozpadu. Jednocześnie liczba kolonii komórek bakteryjnych w obecności POx-DOTA nie wzrastała przez cały czas trwania hodowli, co oznacza, że badany układ polimerowy wykazywał właściwości bakteriostatyczne. Polimery oparte na 2-oksazolinach funkcjonalizowanych chelatami, zdolne do oddziaływania i niszczenia błon komórkowych bakterii, mogą być skutecznym rozwiązaniem dla uzyskania nowych materiałów o aktywności antybakteryjnej.

Praca została zrealizowana przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki, projekt 2021/43/B/ST4/01493



Kopolimery 2-oksazolin modyfikowane grupami aminowymi do kompleksowania z DNA

Natalia Oleszko-Torbus^a, Barbara Mendrek^a, Wojciech Wałach^a, Agnieszka Fus-Kujawa^b,
Violeta Mitova^c, Neli Koseva^d, Agnieszka Kowalczyk^a

^a Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Polska.
e-mail: bmendrek@cmpw-pan.pl,

^b Katedra Biologii Molekularnej i Genetyki Szkoły Medycznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach,
Medyków 18, 40-752 Katowice, Polska

^c Instytut Polimerów, Bułgarska Akademia Nauk, Georgi Bonchev 103A, 1113 Sofia, Bułgaria

^d Bułgarska Akademia Nauk, „15 Noemvri” 1, 1040 Sofia, Bułgaria

Kopolimery bezładne 2-izopropyl-2-oksazolin (iPrOx), 2-metylo-2-oksazolin (MetOx) i 2-(3-butenylo)-2-oksazolin (ButEnOx) zostały zsyntetyzowane metodą polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia (CROP). W następnym kroku uzyskane makrocząsteczki zmodyfikowano w celu uzyskania pierwszo- i drugorzędowych grup aminowych w podstawnikach lub w łańcuchu głównym. Badania miały na celu wykazanie, jak pozycja grup aminowych w kopolimerach wpływa na ich zdolność do kondensacji DNA w tzw. polipleksy. Modyfikacje kopolimerów przeprowadzono poprzez ich hydrolizę i reakcje „tio-klik”, a następnie zbadano właściwości fizykochemiczne zarówno ich jak i utworzonych przez nie kompleksów z DNA. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS) wykazały, że otrzymane kopolimery nie zawierały frakcji krystalicznej, co umożliwia ich zastosowanie jako nośników kwasów nukleinowych. Pomiary rozmiarów uzyskanych polipleksów wykazały, że obecność pierwszorzędowych grup aminowych w podstawniku utrudnia wiązanie DNA, pomimo dodatniego potencjału zeta. Polimery z drugorzędową grupą aminową, niezależnie od pozycji (w łańcuchu głównym lub jako podstawnik), tworzą kompleksy z DNA dając nanostruktury o mniejszych rozmiarach niż polimery z pierwszorzędową grupą aminową. Eksperymenty biologiczne wykazały, że kopolimer z grupą drugorzędową w łańcuchu bocznym jest nietoksyczny względem komórek HT-1080 w zakresie stężeń od 5 do 100 µg/mL i jest w stanie transfekować te komórki.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant nr 2021/43/B/ST4/01493.



Synteza nanocząstek złota o chiralnej morfologii oraz ich zastosowania w tworzeniu supramolekularnych materiałów kompozytowych

Natalia Kowalska, Filip Bandalewicz, Artur Le Hoang, Wiktor Lewandowski

Pracownia Syntezy Nanomateriałów Organicznych, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: natalia.m.kowalska@uw.edu.pl

Rozwój nanomateriałów plazmonowych o chiralnej morfologii przyciąga szczególną uwagę ze względu na ich silne i enancjosecypiczne oddziaływania ze światłem - mają one tendencję do silniejszej absorpcji światła spolaryzowanego kołowo lewo- lub prawoskrętnie, co prowadzi do praktycznych zastosowań optoelektronicznych, takich jak kołowe polaryzatory plazmonowe, szeroko rozumiane chiralne metamateriały, budowa enancjoselektywnych sensorów a także zastosowania biomedyczne.[1-3]

Szczególnie dynamicznie rozwijającym się obszarem w ciągu ostatnich sześciu lat jest rozwój metod syntetycznych morfologicznie chiralnych nanocząstek złota, które charakteryzują się zarówno silną odpowiedzią chiroptyczną, jak i spektakularnym wyglądem w obrazach mikroskopii elektronowej. [4] Nanocząstki te są syntezowane metodą wzrostu poprzez zarodkowanie, polegającą na selektywnej redukcji kolejnych porcji prekursora złota, które tworzą kolejne warstwy rosnącej nanocząstki. Aby uzyskać właściwości chiroptyczne, niezbędne jest wprowadzenie tzw. induktora chiralności.

Metoda ta ma jednak swoje ograniczenia. Jednym z nich jest fakt, że proces syntezy prowadzony jest w środowisku wodnym, co znacznie ogranicza potencjał aplikacyjny otrzymywanych nanocząstek. Dlatego jednym z elementów mojej pracy było opracowanie metody przeniesienia fazowego chiralnych morfologicznie nanocząstek złota do środowiska hydrofobowego za pomocą ligandów promezogenicznych, a następnie sprawdzenie ich kompatybilności z materiałami miękkimi, takimi jak matryca ciekłokrystaliczna, żel fizyczny i kopolimer blokowy. Proces przeniesienia fazowego monitorowałam przy użyciu spektroskopii UV-Vis i spektroskopii dichroizmu kołowego (CD). Otrzymane materiały zobrazowałam za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM) i wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HR-TEM).[5]

Drugim ograniczeniem jest to, że około 95% induktorów chiralności stosowanych w tego typu syntezie to związki pochodzenia naturalnego (aminokwasy, peptydy, oligonukleotydy). Ponieważ ostateczna morfologia, a co za tym idzie, właściwości chiroptyczne nanocząstek zależą m.in. od użytego induktora chiralności, projektowanie i otrzymywanie nowych, syntetycznych induktorów stanowi jeden z najważniejszych kierunków rozwoju metod syntezy chiralnych nanomateriałów. W związku z tym w swojej pracy opracowałam metodę syntezy chiralnych nanoprętów złota, używając w roli chiralnych induktorów hybrydowych, multidentnych związków organicznych, w których do aromatycznej jednostki centralnej dołączone były podstawniki cysteinowe. Właściwości optyczne i chiroptyczne otrzymanych nanocząstek potwierdziłam przy użyciu spektroskopii UV-Vis i CD, a chiralną morfologię przy użyciu mikroskopii SEM, STEM oraz HR-TEM.

1. Yoel Negrín-Montecelo *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **2022** 144 (4), 1663-1671
2. Warning, L. A. *et al.*, *ACS Nano*, **2021** 15 (10), 15538-15566
3. Nam Heon Cho *et al.*, *Chem*, **2024** 10 (4), 1052-1070
4. Lee, H.-E. *et al.*, *Nature* **2018** 556, 360-365
5. Natalia Kowalska *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2022** 14 (44), 50013-50023



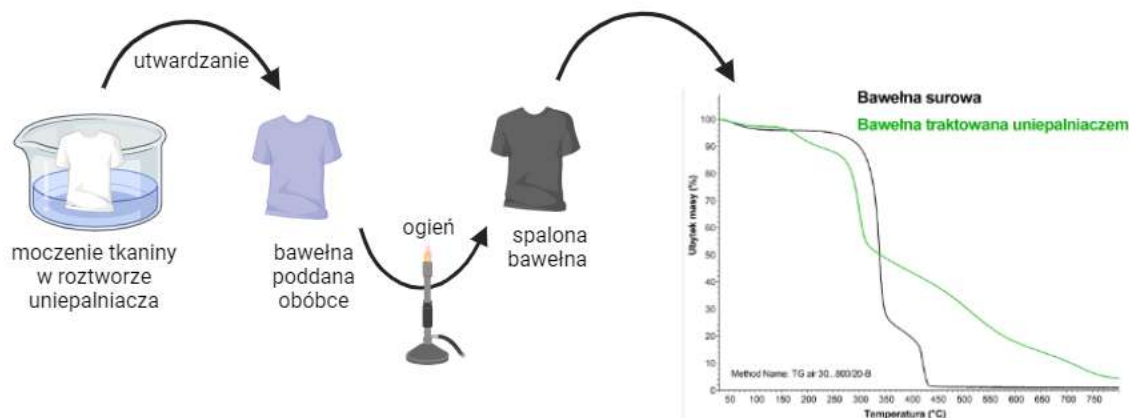
Uniepalniacz na bazie α -aminokwasu do tkaniny bawełnianej

Betina Wąsik^{*1,2}, Katarzyna Zielińska², Tomasz Krawczyk¹

¹Wydział chemiczny, Politechnika Śląska, ul. Krzywoustego 4/316, 44-100 Gliwice

²Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle
katarzyna.zielinska@icso.lukasiewicz.gov.pl

Bawełna to tkanina chętnie wykorzystywana w przemyśle włókienniczym, ze względu na szereg zalet jakie posiada, takich jak: wchłanianie wody, przepuszczalność powietrza [1], biodegradowalność [2]. Niestety ma też wady, jej indeks tlenowy (LOI) wynosi jedynie około 18%, co oznacza, że jest łatwopalna [3]. W celu poprawy bezpieczeństwa stosuje się środki zmniejszające palność. Pomimo odchodzenia od stosowania halogenowych uniepalniaczy, ich udział w tym obszarze jest znaczący i w 2021r. wyniósł aż 61%[4].



Rys. 1. . Sposób nakładania i działania uniepalniacza na tkanine.

Przejsięcie na bardziej ekologiczne rozwiązania ma na celu ograniczenie negatywnego wpływu na środowisko obecnie używanych produktów (w szczególności halogenowych) zapewniając ludziom tożsame bezpieczeństwo pożarowe przy jednocześnie mniejszej toksyczności. Retardanty na bazie α -aminokwasów, z uwagi na to, że posiadają w swojej budowie azot, który jest jednym z istotniejszych pierwiastków nadających właściwości unieważniające wykazują wysoką skuteczność działania i jednocześnie są bezpieczne dla ludzi i środowiska.

Podziękowanie: Prace badawcze dofinansowane ze środków budżetu państwa w ramach VII edycji programu MEiN pn. „DOKTORAT WDROŻENIOWY 2023” (temat: Opracowanie koncepcji technologii otrzymywania bezhalogenowych uniepalniaczy do tkanin na bazie wybranych α -aminokwasów.”, nr umowy: DWD/7/0323/2023)

1. L. Young, L. Jian, L. Xian, W. Bei J. Eng Fibers Fabr (2021), 16 :155892502110242, 1-7
2. A Ivanovska, M Reljic, M Kostic, K Asanovic, B Mangovska J. Nat. Fib. (2021), 19, 5465-5477
3. M. Pawlak Technologia i Jakość Wyrobów (2014), 59, 82-85.
4. Textile Flame Retardants Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Halogenated, Non-halogenated), By Application, By Type, By Technology, By End-use, By Region, And Segment Forecasts, 2022 – 2030, Report ID: GVR-4-68038-485-7



Material termochromowy do wytwarzania inteligentnych włókien na bazie alginianu oraz pochodnej polidiacetyleny

Piotr Wieczorek^{a,b} Karolina Kowalczyk^{a,b} Alicja Fryc^a Tomasz Uchacz^a Szczepan Zapotoczny^{a,c}

^aUniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Gronostajowa 2 30-387 Kraków, Polska

^bSzkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Łojasiewicza 11 30-348 Kraków, Polska

^cAkademia Górniczo-Hutnicza, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii,

Mickiewicza 30, 30059 Kraków, Polska

e-mail: piotr.wieczorek@doctoral.uj.edu.pl

W ostatnim czasie obserwuje się znaczący rozwój inteligentnych włókien polimerowych zdolnych do odpowiedzi na takie bodźce jak zmiana temperatury, pH czy naprężenia.¹ Jedną z możliwości osiągnięcia pożądaných właściwości materiału jest interkalacja związków czułych na interesujący czynnik z odpowiednimi polimerami. Wszechstronnie wykorzystywane jako związki wykazujące termochromizm są pochodne diacetelenów, które ulegają polimeryzacji pod wpływem światła UV tworząc skoniugowany układ wiązań podwójnych i potrójnych. Dzięki odpowiedniemu dobraniu łańcuchów bocznych, wymuszana jest odpowiednia konformacja tych wiązań zależna od temperatury i prowadząca do zmian w absorpcji w odpowiedzi na zmianę temperatury.

Typowym przedstawicielem takich związków jest kwas 10,12-pentakosadiynowy, który ulega samoorganizacji w środowisku wodnym wykazując po polimeryzacji intensywne niebieską barwę, która pod wpływem bodźca termicznego ulega, niestety nieodwracalnej, zmianie w kolor czerwony.² Jedną z możliwości przezwyciężenia tego problemu są modyfikacje hydrofilowej głowy cząsteczki, bazujące na zwiększeniu siły, liczby oraz typu oddziaływań pomiędzy nimi, prowadząc do poprawy odwracalności zjawiska.³

W celu wytworzenia termoczułego materiału polimerowego zmodyfikowano natywną cząsteczkę tego kwasu przy pomocy *N*-(2-aminoetylo)acetamidu, który zapewnił rozbudowę jej pod kątem dodatkowych możliwości tworzenia wiązań wodorowych. Związek ten zdyspergowano w wodzie oraz zbadano za pomocą mikroskopii sił atomowych oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Ujawniono w ten sposób utworzone struktury, mające postać nanopłytek o wysokościach odpowiadających pojedynczej biwarstwie cząsteczek. Spektroskopia UV-Vis potwierdziła wzrost odwracalności przejścia termicznego w stosunku do natywnego związku. Z kolei badania tych struktur w matrycy polimerowej, jaką był alginian sodu, ujawniły dodatkowo zwiększoną odwracalność przejścia, której przyczyn należy upatrywać w możliwości utworzenia silnych oddziaływań nanopłytek z bogatą w ugrupowania hydroksylowe oraz karboksylowe matrycą. Dodatkowo wytworzenie usieciowanego żelu za pomocą kationów wapnia oraz jego wysuszenie prowadzi do zmniejszenia płynności ośrodka dyspersyjnego, a to z kolei skutkuje stabilizacją oddziaływań nanopłytek z matrycą polimerową. Wpływa to na kolejny wzrost odwracalności termochromizmu, a tym samym rozszerza potencjalną użyteczność pod kątem wielokrotnego wykorzystania.

Wytworzony materiał wykazuje duży potencjał do wytwarzania naturalnych, nietoksycznych włókien czułych na zmiany temperatury, które mogą posłużyć do wykonywania inteligentnych tkanin mogących znaleźć zastosowanie jako sensory do monitorowania temperatury.

Podziękowanie: Pragnę podziękować Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie badań w ramach projektu SHENG 2 (2021/40/Q/ST5/00164).

1. Huimin Wang, Yong Zhang, Xiaoping Liang, and Yingying Zhang *ACS Nano* 2021 15 (8), 12497-12508

2. Amy V. Hall, Osama M. Musa, and Jonathan W. Steed *Crystal Growth & Design* 2021 21 (6), 3614-3638

3. Nipaphat Charoenthai, Thanutpon Pattanatornchai, Sumrit Wacharasindhu, Mongkol Sukwattanasinitt, Rakchart Traiphol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360 (2), 565-573



Oligouretery o zdefiniowanej sekwencji: wpływ długości łańcucha i stereokonfiguracji na produkty fałdowania

Kasper Witruk¹, Róża Szweda², Tadeusz Andruniów¹

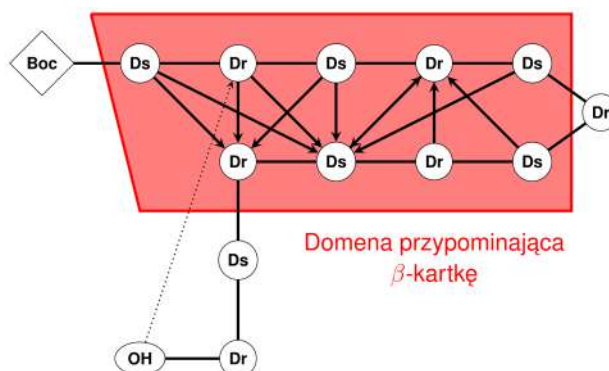
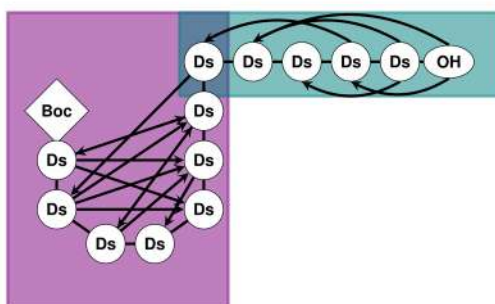
¹ Instytut Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

² Laboratorium Programowalnych Polimerów, Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, ul. Wieniawskiego 1, 61-712 Poznań

Idee projektowania sztucznych polimerów o możliwości fałdowania sięga końca poprzedniego milenium [1], jednak dopiero postępy, które nastąpiły w ostatnich latach w technologiach polimeryzacji, pozwoliły na kontrolowaną syntezę większych zdefiniowanych makrocząsteczek. Otworzyło to drogę dla zastosowań w katalizie, dostarczaniu leków, a nawet przechowywaniu informacji [2]. Dodatkowo osiągnięcie stereoselektywnej syntezy stworzyło nowe możliwości projektowania abiotycznych makrocząsteczek, które mogą naśladować funkcjonalności biomakromolekuł w nowych środowiskach i dla procesów odbiegających od biologicznych [3].

W toku tej pracy zbadano metodą dynamiki molekularnej fałdowanie się oligoureteranów o zdefiniowanej sekwencji w celu zrozumienia wpływu zarówno długości łańcucha, jak i układu stereocentrow na produkty fałdowania (rys. 1).

Helisa zapętlająca się na sobie Lewoskrętna helisa



Rys. 1. Schemat zależności różnicowania się struktur drugorzędowych w od stereokonfiguracji jednostek budulcowych.

Podziękowanie: Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), oraz Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego (<https://www.pcsc.pl>). Badania zrealizowane przy wsparciu finansowym z projektu: OPUS LAP No 2021/43/I/ST4/01294.

1. Gellman, S. Acc. Chem. Res. 1998, 31, 173–180.
2. Laurent, E. et al. In Macromolecular Engineering; JWS, Ltd: 2022, pp 1–34.
3. Szweda, R. Prog Polym Sci 2023, 145, 101737



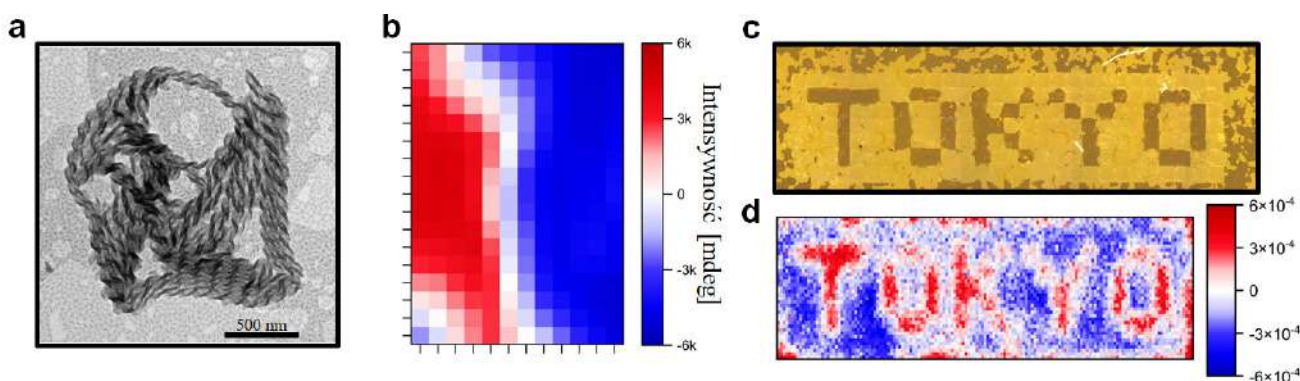
Kontrola chiralności w nanokompozytach ciekłokrystalicznych z szczegółową charakterystyką ich właściwości optycznych

Mateusz Zarzeczny¹, Dorota Szepeke¹, Piotr Szustakiewicz¹, Paweł Majewski¹,
Wiktor Lewandowski¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii
Pracownia Syntezy Nanomateriałów Organicznych
ul. Pasteura 1, 02-903 Warszawa
e-mail: m.zarzeczny@student.uw.edu.pl

Chiralne materiały cienkowarstwowe znacząco przyczyniły się w ostatnich latach do rozwoju urządzeń optoelektronicznych, metod chiralnej katalizy czy technologii antyfałszerskich. Jednym z rodzajów takich układów są kompozyty zbudowane z chiralnych faz ciekłokrystalicznych powstających na skutek spontanicznego łamania symetrii. Przykładem takiego materiału jest helikalna faza B4, która dzięki swojej chiralnej morfologii zyskuje właściwość selektywnego oddziaływania ze światłem w zależności od jego polaryzacji. Ze względu na anizotropię ułożenia, jaką wykazują takie struktury całkowita odpowiedź chiroptyczna materiału zostaje splątana z efektami liniowymi. Zmusza to do poszukiwania metod, które pozwolą na rozdzielenie właściwości chiroptycznych na poszczególne wkłady, jednocześnie zachęcając do dokładnej analizy efektów optycznych występujących w takich materiałach. Pozwoli to na wykorzystanie pełni potencjału tego typu chiralnych struktur. Ponadto, odkrycie metod kontroli właściwości optycznych materiału na powierzchni kompozytu zwiększy szansę na ich zastosowanie w rozwijających się technologiach.

W swojej pracy przedstawiam dokładną charakterystykę właściwości optycznych serii związków tworzących helikalne fazy ciekłokrystaliczne z możliwością kontroli ich chiralności. Wykorzystując system laserowo-optyczny związki lokalnie topiono, a następnie rekrytalizowano kontrolując czas oraz kierunek krystalizacji. W efekcie otrzymano szereg chiralnych wzorów złożonych z pikseli $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ o przeciwnych skrętnościach. Dzięki wykorzystaniu Polarymetrii Macierzy Muellera (MMP) możliwe było rozłożenie całkowitej odpowiedzi chiroptycznej na wkłady od dichroizmu kołowego (CD), dwójłomności kołowej (CB) oraz analogicznych efektów liniowych. Właściwości optyczne materiałów badano dla warstw o grubości rzędu dziesiątek mikrometrów. Dalsze badania pozwoliły na odkrycie obecności zjawiska Aggregation-Induced Emission, które w tym przypadku miało postać kołowo spolaryzowanej luminescencji (CPL). Jednocześnie w materiale zarejestrowano możliwość generacji drugiej harmonicznej o kołowej polaryzacji.



Rys. 1. a) Zdjęcie TEM fazy B4. b) Mapa CD uzyskana z MMP. c) Zdjęcie POM otrzymanego wzoru złożonego z pikseli o przeciwnych skrętnościach. d) Mapa CPL wzoru przedstawionego na Rys. 1c.



Zeolity i kompozyty zeolitowo-węglowe z popiołów lotnych jako adsorbenty kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego

Agata Jankowska¹, Rafał Panek², Wojciech Franus², Joanna Gościańska¹

¹ Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: agachel@amu.edu.pl

² Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych i Geoinżynierii, Wydział Budownictwa i Architektury,
Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin

Działalność antropogeniczna przyczynia się do zanieczyszczenia zbiorników wodnych pestycydami, lekami, barwnikami, co prowadzi do ograniczenia funkcjonowania ekosystemu i stwarza zagrożenie dla zdrowia ludzi. Pestycydy to substancje chemiczne stosowane w prywatnych ogrodach, na gruntach rolnych i innych obszarach publicznych w celu ograniczenia występowania niepożądanych organizmów. Obecność tych związków w wodzie wywiera niekorzystny wpływ na środowisko, dlatego też istotne jest ich skuteczne eliminowanie. Jedną z obiecujących technik usuwania pestycydów z roztworów wodnych jest prosty, tani i szybki proces adsorpcji na materiałach porowatych, które mogą być otrzymane m.in. z popiołów lotnych – stałych pozostałości uzyskanych z energetycznego spalania węgla w elektrowniach i elektrociepłowniach [1,2].

Celem przeprowadzonych badań było zbadanie skuteczności zeolitu NaX i kompozytu zeolitowo-węglowego NaX@C, otrzymanych z popiołów lotnych, w usuwaniu kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) z wody. Synteza materiałów została przeprowadzona metodą hydrotermalną, a następnie zostały one poddane modyfikacji z wykorzystaniem roztworów bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) o stężeniu 0,05 mol L⁻¹ i 0,1 mol L⁻¹. Uzyskane próbki (NaX, NaX_{CTAB-0,05}, NaX_{CTAB-0,1}, NaX@C, NaX@C_{CTAB-0,05}, NaX@C_{CTAB-0,1}) zostały scharakteryzowane za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu, fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Zbadany został także wpływ pH roztworu pestycydu (2-10), temperatury procesu adsorpcji (pokojowej, 35°C, 45°C), czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem (0-240 min) i stężenia początkowego 2,4-D (5-75 mg L⁻¹) na zdolności sorpcyjne adsorbentów. Otrzymane wyniki dopasowano do modelu Langmuira i Freundlicha.

Wykazano, że struktura próbek nie została zniszczona po modyfikacji CTAB. Surfaktant spowodował zablokowanie małych porów zeolitu i kompozytu o czym świadczy niższa powierzchnia właściwa oraz większa średnica porów materiałów. Parametry takie jak: pH, temperatura, czas kontaktu oraz stężenie początkowe mają wpływ na skuteczność adsorpcji badanego pestycydu. 2,4-D był najefektywniej usuwany w pH 4 i w temperaturze pokojowej ze względu na przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią adsorbentów, a ujemnie naładowanymi cząsteczkami pestycydu. Dzięki modyfikacji z wykorzystaniem CTAB, pojemności sorpcyjne zeolitu i kompozytu zeolitowo-węglowego uległy znacznemu zwiększeniu, szczególnie w przypadku zastosowania roztworu modyfikatora o stężeniu 0,05 mol L⁻¹. Dane eksperymentalne zostały najlepiej opisane przez model Langmuira o czym świadczą wysokie wartości współczynnika R². Uzyskane wyniki potwierdziły, że materiały odpadowe mogą być z powodzeniem użyte do syntezy adsorbentów, które skutecznie eliminują z wody niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne.

1. A. Mojiri, J. Zhou, B. Robinson, A. Ohashi, N. Ozaki, T. Kindaichi, H. Farraji, M. Vakili, Chemosphere, 2020, 253, 126646.
2. R. Panek, J. Madej, L. Bandura, G. Słowik, Materials, 2021, 14 (6), 1413.



Pb-free perovskites as effective luminescence materials

I. A. Ivashchenko^{*1}, L. D. Gulay², V.V. Halyan², V.O. Yukhymchuk³, P. Dąbczyński⁴,
K. Matras-Postołek¹

¹Faculty of Chemical Engineering and Technology, Cracow University of Technology, Poland

²Lesya Ukrainka Volyn National University, Voli Ave. 13, 43000 Lutsk, Ukraine

³Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine

⁴Faculty of Physics, Astronomy and Applied Computer Science, Jagiellonian University, Poland

*e-mail: Dr I.A. Ivashchenko (iivashchenko@pk.edu.pl)

The potential of halide perovskites, with a particular focus on CsPbX₃ (X=Cl, Br, I), due to their unique physical properties is currently being explored. However, since lead is toxic, it would be beneficial to identify alternative elements that could be used to replace Pb in the crystal structure. That is why halide double perovskites (HDPs), Cs₂B^IB^{III}Cl₆, which involve a pair of non-toxic metal cations replacing two toxic lead cations (B^IB^{III}→2Pb^{II}), are promising alternatives, where B^I – Na, Ag; B^{III} – In, Sb, Bi [1,2]. It is known, that rare earth elements usually exist in trivalent forms with a coordination number equal to 6, making them suitable dopants for composition engineering (e.g., Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb). Alloying and doping form stable bright emissive centres and HDPs can emit efficient warm white luminescence in the form of self-trapped excitons (STEs) and therefore can be used as cheap white phosphors. A combination of visible STE radiation and multiple near-infrared emissions of RE³⁺ will cover the Vis-NIR gamut. Three series of the samples of the stable HDPs with compositions: Cs₂AgIn_{1-x}Cl₆·xErCl₃, x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; Cs₂Ag_{0.4}Na_{0.6}In_{1-x}Cl₆·xErCl₃, x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; Cs₂NaIn_{1-x}Cl₆·xErCl₃, x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7 were prepared. They were synthesized using three methods of synthesis: solid-state, precipitation and hydrothermal techniques. The samples crystallize in the cubic (Sp. Gr. Pm-3m, Fm-3m) or tetragonal syngony, Sp. Gr. I4/mmm, according to the XRD results. The compositions were investigated using EDX, XPS analyses and the microstructure of the samples was researched with SEM technique. Thermal properties were investigated with differential thermal analysis. Photoluminescent properties were also investigated in the range of 300-2000 nm. The maximum of the perovskite emission peak varied from 450 nm for sodium containing HDPs to 630 nm for silver containing HDPs. Additionally, PL bands which correspond to the transitions in the f-shells of Er³⁺ ions, were observed. Redistribution of photoluminescence intensity between perovskite and erbium-containing radiation centers including a mechanism of STE emission for the photoluminescence were discussed. Moreover, influence of the method of synthesis and compositions on the optical properties of the samples were discussed.

1. O. Stroyuk, O. Raijvska, J. Hauch, Ch. J. Brabec Doping/Alloying Pathways to Lead-Free Halide Perovskites with Ultimate Photoluminescence Quantum Yields. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, e202212668 <https://doi.org/10.1002/anie.202212668>
- 2 Y. Wu, X. Li, H. Zeng Lead-Free Halide Double Perovskites: Structure, Luminescence, and Applications *Small Struct.*, 2021, 2, 2000071. DOI: 10.1002/sstr.202000071



Synteza oraz właściwości kompozytów do zastosowań jako elektrody w aktuatorach polimerowych

Piotr Gajewski¹, Jakub Bernat², Szymon Szczęsny³, Agnieszka Marcinkowska¹

¹Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Poznań, Polska

²Politechnika Poznańska, Instytut Automatyki i Robotyki, Poznań, Polska

³Politechnika Poznańska, Instytut Informatyki, Poznań, Polska

Dielektryczne elektroaktywne aktuatory polimerowe (DEAP) należą do grupy aktuatorów wykazujących zmianę wybranych właściwości pod wpływem pola elektrycznego. Ze względu na swoje właściwości, materiały te są klasyfikowane jako „materiały inteligentne” wykazujące zdolność do kontrolowanej zmiany właściwości pod wpływem zewnętrznych bodźców. Polimery elektroaktywne, dzięki możliwości znacznego odkształcenia przy jednocześnie niskiej masie, odporności na pękanie i cichej pracy stanowią materiały o potencjalnym zastosowaniu jako miękkie siłowniki, sztuczne mięśnie, czujniki czy w biomimetyce. Główną zaletą miękkich siłowników, w porównaniu do konwencjonalnych siłowników mechanicznych jest ich znacznie większa elastyczność przy jednocześnie niższej masie¹⁻².

DEAP zbudowane są z elastycznej membrany dielektrycznej pokrytej z obu stron warstwą przewodzącą. Materiałami stosowanymi jako elastyczne membrany są przede wszystkim elastomery silikonowe i akrylowe (głównie taśma VHB produkowana przez firmę 3M). Natomiast jako warstwa przewodząca wykorzystywane są pasty węglowe lub kompozyty zawierające dodatki elektroprzewodzące. Zastosowanie pasty węglowej ma jednak szereg wad takich jak utrudniona kontrola grubości warstwy przewodzącej oraz półpłynna konsystencja, co uniemożliwia manipulowanie siłownikami DEAP. Lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie jako warstwy przewodzącej kompozytów polimerowych w postaci elastomeru napełnionego dodatkiem przewodzącym (sadza, grafit, nanorurki węglowe i inne). Wykorzystanie tego typu kompozytów wiąże się jednak z precyzyjnym dobraniem składu, tak aby uzyskać odpowiednie przewodnictwo jednocześnie nie pogarszając właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów.

Celem prowadzonych badań była ocena wpływu zawartości sadzy zastosowanej jako czynnik przewodzący w elastomerach silikonowych na właściwości przewodzące i mechaniczne otrzymanych kompozytów do dalszego ich wykorzystania jako elektrody w DEAP.

Otrzymane wyniki pokazały, że dodatek sadzy do matrycy elastomerowej skutkuje znacznym wzrostem wartości modułu Younga, od około 0,41 kPa dla czystego silikonu do około 17,7 kPa dla kompozytu zawierającego 15% sadzy. Co ważne dodatek sadzy nie wpływał w istotny sposób na pogorszenie elastyczności, pozwalając kompozytom na odkształcenia na poziomie do kilkuset procent. Jednocześnie zaobserwowano znaczny wzrost przewodnictwa kompozytów wraz ze wzrostem dodatku sadzy. Dla kompozytów zawierających 15% sadzy wartość przewodnictwa wynosiła ok. 0,05 S/cm, co pozwoliło na ich zastosowanie jako elektrod w procesie wytwarzania DEAP.

Podziękowanie: This research was funded by the Ministry of Education and Science, grant number 0311/SIGR/9517.

1. J. Bernat, P. Gajewski, J. Kołota, A. Marcinkowska, Appl. Sci. 2023, 13, 1651
2. N. Bira, P. Dhagat, J.R. Davidson, Front. Robot. AI 2020, 7, 588391



Hydrożelowe elektrolity polimerowe zawierające kation choliny

Piotr Gajewski, Jan Malczak, Zuzanna Markiewicz, Wiktoria Żyła, Katarzyna Szcześniak,
Agnieszka Marcinkowska

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Poznań, Polska

Szybki rozwój technologii, szczególnie przemysłu elektronicznego prowadzi do zapotrzebowania na nowe rozwiązania w dziedzinie urządzeń do magazynowania energii, w tym kondensatorów elektrochemicznych. Jednocześnie dużo uwagi poświęca się zrównoważonemu rozwojowi, dlatego przy budowie takich urządzeń poszukuje się dodatkowo rozwiązań przyjaznych środowisku. Kondensatory elektrochemiczne mogą pracować z wykorzystaniem elektrolitów wodnych, organicznych lub cieczy jonowych. Zastosowanie elektrolitów wodnych jest najkorzystniejsze z punktu widzenia ochrony środowiska, ponieważ elektrolity te są nietoksyczne oraz łatwe i tanie w przygotowaniu. Dodatkową zaletą elektrolitów wodnych, w porównaniu do pozostałych elektrolitów, jest ich wysokie przewodnictwo jonowe. Jednakże elektrolity te mają również pewne ograniczenia: wąskie okno stabilności elektrochemicznej, wynoszące do 1,5 V dla elektrolitów obojętnych, krystalizacja w temperaturach nieznacznie poniżej 0°C oraz możliwość wycieku elektrolitu w przypadku rozszczelnienia układu. Część z tych problemów może zostać wyeliminowana przez zastosowanie odpowiednich soli, które znacznie obniżają temperaturę krystalizacji elektrolitu, oraz przez zastosowanie elektrolitu żelowego, który nawet w przypadku uszkodzenia urządzenia pozwala na uniknięcie wycieku. Jak pokazują doniesienia literaturowe, obniżenie temperatury krystalizacji możliwe jest poprzez wykorzystanie jako elektrolitu roztworów soli choliny¹. Jednocześnie liczne badania naukowe wskazują na znaczny potencjał zastosowania hydrożeli polimerowych jako elektrolitów w kondensatorach elektrochemicznych^{2,3}. Dobór odpowiedniej matrycy polimerowej pozwala na otrzymanie żeli o dobrych właściwościach mechanicznych, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego przewodnictwa jonowego otrzymanych układów. Dzięki temu możliwe jest otrzymanie kondensatorów elektrochemicznych z elektrolitem żelowym charakteryzujących się bardzo dobrymi parametrami pracy przy jednoczesnym braku wycieku elektrolitu. Obecnie brak jest doniesień literaturowych na temat syntezy żeli polimerowych zawierających elektrolit wodny z solami choliny, stąd w ramach niniejszej pracy podjęto próbę syntezy takich materiałów.

Celem prowadzonych badań był dobór składu hydrożelowych elektrolitów polimerowych, który umożliwiłby otrzymanie materiałów charakteryzujących się obniżoną temperaturą krystalizacji oraz wysokim przewodnictwem jonowym, co pozwoliłoby na ich zastosowanie jako żelowych elektrolitów polimerowych w kondensatorach elektrochemicznych.

Otrzymane wyniki pokazały, że kluczowym czynnikiem decydującym o właściwościach otrzymanych żeli jest synteza odpowiedniej matrycy polimerowej. Dobór odpowiednich monomerów sieciujących oraz stosunku monomerów sieciujących do monomerów polimeryzujących liniowo pozwala otrzymać hydrożele o zadowalających właściwościach mechanicznych oraz wysokim przewodnictwem jonowym. Jednocześnie dobór stężenia soli choliny w elektrolicie pozwala na kontrolowanie temperatury krystalizacji oraz przewodnictwa jonowego otrzymanych żeli polimerowych.

Podziękowanie: This research was funded by the Ministry of Education and Science.

1. P. Przygocki, Q. Abas, B. Górka, F. Beguin, J. Power Sources 2019, 427
2. P. Gajewski, A. Lewandowska, K. Szcześniak, G. Przesławski, A. Marcinkowska, Polymers, 2021, 13, 3495
3. P. Gajewski, W. Żyła, K. Kazimierzczak, A. Marcinkowska, Gels, 2023, 527



Synteza nanodrutów typu *core@shell* $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{ZnO}$ z wykorzystaniem matrycy kopolimeru blokowego i metody osadzania warstw atomowych ALD jako sensory lotnych związków organicznych

Julia Król¹, Przemysław Puła¹, Maciej Krajewski², Paweł Majewski¹

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki, Ludwika Pasteura 5, 02-093 Warszawa

e-mail: j.krol10@student.uw.edu.pl

Tlenki metali przejściowych takich jak żelazo czy cynk znane są ze swoich właściwości sensorycznych. Od dawna wykorzystywane są w chemorezystywnych sensorach (MOS – metal-oxide semiconductor sensor) do detekcji lotnych związków organicznych (LZO) [1] oraz gazów takich jak NO_x , H_2S czy CO_2 [2]. Nanostruktury cechują się wysoką powierzchnią właściwą w porównaniu do odpowiadających materiałów makroskopowych, co zwiększa ich czułość jako sensory. W warunkach atmosferycznych tlen adsorbuje się na powierzchni tlenku przejmując jego elektrony, co prowadzi do powstania warstwy ubogiej w elektrony. Grubość warstwy z której usunięte są wszystkie elektrony nazywana jest długością Debye'a materiału (λ_D). Detekcja gazów za pomocą MOS opiera się na zmianie oporu elektrycznego materiału sensorycznego pod wpływem badanego gazu. W przypadku tlenków metali będących półprzewodnikami typu n, takich jak Fe_2O_3 i ZnO , ekspozycja na gaz redukujący powoduje wychwytywanie cząsteczek gazu na powierzchni tlenku, inicjując reakcję z jonami tlenu i uwalniając związane elektrony, co powoduje spadek oporu. Odpowiedź czujnika gazu określa się ilościowo jako stosunek oporu w powietrzu (R_0) do oporu w gazie docelowym (R) [3].

Dodatkowe zastosowanie nanostruktur z więcej niż jednego tlenku metalu, w formie *core@shell* umożliwia zwiększenie czułości sensora jak i zwiększenie selektywności w stosunku do niektórych LZO. Jednotlenkowe nanostruktury mają warstwę zubożoną w elektrony o ograniczonej grubości. Wykorzystując powłokę o grubości zbliżonej do długości Debye'a odpowiadającej temu materiałowi, cała warstwa powłoki może zostać zubożona w elektrony. Całkowita szerokość warstwy zubożonej jest większa niż dla odpowiadającego materiału jednotlenkowego. W efekcie zmiana oporu struktury *core@shell* w czasie ekspozycji na badany gaz jest znaczna, co umożliwia uzyskanie wysokiej czułości sensora [4].

Wystąpienie plakatu zaprezentuje preparatykę nanodrutów tlenkowych typu *core@shell*, gdzie rdzeń z tlenku żelaza(III) zostaje wykonany z użyciem kopolimeru blokowego polistyren-b-poli(2-winylopirydyna), który po uporządkowaniu się tworzy cylindryczne domeny będące matrycą dla syntezy nieorganicznej repliki – tlenkowych nanodrutów. Wykorzystana metoda obejmuje jednoczesne nanoszenie cienkiego filmu polimerowego, porządkowanie się bloków i tworzenie mikrodomen, oraz selektywną infiltrację bloku poli(2-winylopirydynowego) przez metaloorganiczny prekursor. Powłoka z tlenku cynku(II) jest natomiast naniesiona z użyciem metody osadzania warstw atomowych w różnych grubościach. Wpływ grubości powłoki został zbadany pod kątem czułości nanostruktury na etanol, jako modelowy lotny związek organiczny.

1. Huang, Jiamei, Jayne Wu. Robust and Rapid Detection of Mixed Volatile Organic Compounds in Flow Through Air by a Low Cost Electronic Nose. *Chemosensors* 2020, 8, 73
2. Matteo Tonezzer, Dang Thi Thanh Le, Salvatore Iannotta, Nguyen Van Hieu. Selective discrimination of hazardous gases using one single metal oxide resistive sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 277, 20, 121-128
3. Priyanka Karnati, Sheikh Akbar, Patricia A. Morris. Conduction mechanisms in one dimensional core-shell nanostructures for gas sensing: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 295, 127-143
4. Ali Mirzaei, Jae-Hun Kim, Hyoun Woo Kim, Sang Sub Kim. How shell thickness can affect the gas sensing properties of nanostructured materials: Survey of literature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 58, 270-294

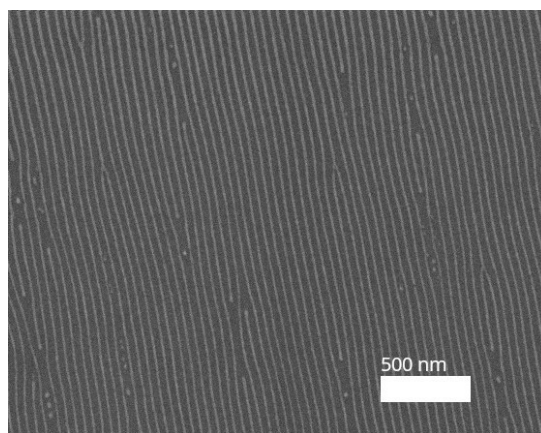


Dalekozasięgowe porządkowanie morfologii polistyrenu-*b*-poli(2-winylopirydyny)

Pola Pawlikowska, Paweł W. Majewski

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093,
e-mail: p.pawlikowsk@student.uw.edu.pl

Kopolimery blokowe (BCP), ze względu na swoją niezwykłą właściwość tworzenia różnorodnych morfologii w skali nanometrowej, zyskują coraz większe zainteresowanie środowiska naukowego. Szczególną uwagę poświęca się procesom samoorganizacji tych materiałów pod wpływem czynników takich jak temperatura czy obecność rozpuszczalnika. W moich badaniach skupiłam się na opracowaniu metody skutecznego dalekozasięgowego porządkowania cienkich warstw złożonych z cylindrycznych domen polistyrenu-*b*-poli(2-winylopirydyny) za pomocą wprowadzania naprężeń stycznych, tzw. *soft-shearingu*, przy użyciu elastomerycznych warstw poli(dimetylosiloksanu) (PDMS). Eksperymenty prowadziłam za pomocą ruchomego stolika w trybie skokowego odkształcenia warstwy elastomeru znajdującego się w ścisłym kontakcie z warstwą kopolimeru blokowego. Wykonałam serię eksperymentów, w których systematycznie zmieniałam parametry procesu takie jak temperatura, amplituda odkształcenia, prędkość stolika czy ilość cykli naprężeń. Następnie, porównując jakość uporządkowania warstw BCP po konwersji do metalicznych nanodrutów platyny lub tlenku glinu(III) na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM), zbadałam, jak wyżej wymienione parametry wpływają na otrzymaną morfologię BCP tj. na uporządkowanie dalekiego zasięgu i gęstość defektów strukturalnych. Głównym celem projektu jest znalezienie optymalnych warunków *shearingu* i otrzymywanie w sposób powtarzalny nanodrutów będących rusztowaniem mechanicznym dla nanomembran o anizotropowych własnościach mechanicznych.[1]



Rys. 1. Przykładowe nanodrutu platyny otrzymane na bazie polistyrenu-*b*-poli(2-winylopirydyny) po *soft-shearingu*.

1. A. Krysztofik, P. Puła, M. Pochylski, K. Zaleski, J. Gapiński, P. Majewski, B. Graczykowski, Adv. Mater. 2024, 2403114.



Samoorganizacja kopolimerów blokowych wysyconych organicznymi solami metali wspomagana oparami rozpuszczalnika

Zofia Zawistowska, Przemysław Puła, Paweł W. Majewski

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska
e-mail: z.zawistowsk@student.uw.edu.pl

Wraz z miniaturyzacją urządzeń półprzewodnikowych, pojawia się potrzeba tanich i szybkich metod produkcji nanostruktur. Jedną z odpowiedzi na tę potrzebę są kopolimery blokowe (block copolymers, BCP), które są miękkimi materiałami złożonymi z co najmniej dwóch różnych łańcuchów polimerowych, połączonych ze sobą wiązaniem kowalencyjnym. Wiązanie to powoduje, że w kopolimerach blokowych o łańcuchach o dużym stopniu niedopasowania chemicznego dochodzi do separacji mikrofazowej zamiast separacji makrofazowej, co skutkuje samoorganizacją BCP w uporządkowane struktury. W przypadku cienkich warstw kopolimerów dwublokowych, w zależności od stosunku objętościowego bloków, obserwowane są takie morfologie jak sfery, lamele lub, szczególnie interesujące, leżące albo stojące cylindry. Najprostszą metodą indukowania mikroseparatoracji fazowej i porządkowania BCP jest wygrzewanie próbki powyżej temperatury zeszklenia, jednak zajmuje ona dużo czasu i nie zapewnia dobrego porządkowania dalekozasięgowego. Innymi metodami są metody ukierunkowanej samoorganizacji takie jak wygrzewanie w obecności silnych pól elektrycznych lub magnetycznych, które jednak wymagają skomplikowanych układów. Złotym środkiem wydają się metody rozpuszczalnikowe, na przykład porządkowanie w parach rozpuszczalnika, które ograniczają do minimum czas przetwarzania tych materiałów, zapewniają dobre uporządkowanie oraz wymagają jedynie prostego układu.

Przy przygotowywaniu funkcjonalnych nanomateriałów nieorganicznych z matryc cienkich warstw kopolimerów blokowych zwykle potrzebne są trzy kroki: depozycja, porządkowanie BCP a następnie chemiczna konwersja struktury do metalu lub tlenku metalu, polegająca na selektywnej infiltracji jednego z bloków prekursorem wprowadzanym z fazy ciekłej lub gazowej. Opracowana w naszej grupie metoda łączy wszystkie te trzy etapy w jeden krok [1]. Do roztworu, przed depozycją kopolimeru blokowego za pomocą powlekania obrotowego (spin-coating) na substrat, dodawane są sole metali rozpuszczalne w niskopolarnych rozpuszczalnikach organicznych. Z reguły oddziałują one specyficznie z bardziej polarnym blokiem kopolimeru i selektywnie go wysycają. Porządkowanie BCP wraz z prekursorem zachodzi natomiast w trakcie odparowywania rozpuszczalnika na etapie depozycji roztworu na podłożu stałym. Dla tak przygotowanej próbki, po usunięciu polimerowego „szablonu”, na substracie pozostaje replika morfologii bardziej polarnego bloku z tlenku metalu.

Niestety, obecność organicznej soli metalu w roztworze polimeru może wpływać na mobilność łańcuchów, utrudnić ich samoorganizację i w efekcie zmniejszyć rozmiar uporządkowanych domen. Naszą odpowiedzią na ten problem jest dodanie dodatkowego kroku w przygotowywaniu cienkich filmów. Po wstępnym porządkowaniu BCP w pierwszym kroku, przeprowadzamy dodatkowe porządkowanie w parach lotnego rozpuszczalnika, które plastyfikują polimer i umożliwiają dalszą samoorganizację łańcuchów. W naszych badaniach skupiamy się na wpływie stopnia spęcznienia polimeru oraz wpływie długości czasu wystawienia filmu polimerowego na pary rozpuszczalnika na zmianę rozmiaru uporządkowanych domen. Otrzymane morfologie badamy przy pomocy mikroskopii elektronowej (SEM), a na podstawie otrzymanych obrazów oceniamy ciągłość nanodrutów, średnie odległości między nimi oraz wielkości ziaren tj. jednorodnie uporządkowanych obszarów tworzonych przez domeny BCP.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z grantu NCN SONATA BIS 10 2020/38/E/ST5/00328

1. P. Puła, A. A. Leniart, J. Król, M. T. Gorzkowski, M. C. Suster, P. Wróbel, A. Lewera, P. W. Majewski, ACS Appl. Mater. Interfaces 2023, 15, 57970-57980



Jony pierwiastków ziem rzadkich w materiałach o skali nano

Dominika Kóleczo, Tomasz Grzyb

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Uniwersytetu Poznańskiego 8
e-mail: domkol15@st.amu.edu.pl

Nanocząstki zawierające jony pierwiastków ziem rzadkich odgrywają coraz ważniejszą rolę w wielu dziedzinach nauki i technologii. Duże nadzieje, które wiąże się z tymi materiałami, wynikają z ich zastosowania, np. w biomedycynie, gdzie nanocząstki up-konwertujące mogą być wykorzystane do obrazowania medycznego, terapii fotodynamicznej oraz dostarczania leków. W optyce, nanomateriały te znajdują zastosowanie w konstrukcji wydajnych paneli słonecznych, co może prowadzić do zwiększenia efektywności przetwarzania energii słonecznej. W energetyce, nanomateriały up-konwersyjne mogą być wykorzystane do poprawy wydajności konwersji światła słonecznego na energię elektryczną poprzez efektywną absorpcję i konwersję promieniowania słonecznego.

Wśród wielu właściwości nanomateriałów, jednym z najbardziej fascynujących jest ich zdolność do wykazywania zjawiska up-konwersji i luminescencji długotrwałej. Sam proces up-konwersji polega na konwersji promieniowania o niskiej energii, takiego jak bliska podczerwień, na promieniowanie o wyższej energii, np. światło widzialne. Luminescencja opóźniona natomiast charakteryzuje się tym, że nanocząstki wykazujące tego typu luminescencję, mogą „świecić” przez wiele minut, a nawet godzin po ustaniu naświetlania promieniowaniem wzbudzającym. Połączenie tych dwóch zjawisk pozwoli na otrzymanie użytecznych materiałów, które emitować będą promieniowanie pomimo ustania ich naświetlania, a wzbudzenie będzie możliwe w zakresie podczerwieni, a nie tylko w świetle widzialnym. Wynika to z tego, że dla światła czerwonego materiały biologiczne wykazują się lepszą transparentnością. Przykładem hybrydy typu multi-shell (rdzeń-powłoka) o takich właściwościach jest np. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+} @ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$.

Celem projektu jest zsyntezowanie nanohybryd, które emitują promieniowanie zarówno w zakresie światła widzialnego, jak i w zakresie podczerwieni. Dodatkowo, planowane jest zbadanie możliwości reabsorpcji promieniowania pomiędzy tworzącymi je materiałami. Wyniki tych badań mogą mieć zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i technologii, w tym w biomedycynie oraz w opracowywaniu nowych narzędzi diagnostycznych i terapeutycznych.

Praca dofinansowana w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” Study@Research”, umowa nr 50-118/34/UAM/0087/2024 „,

1. E.M. Mettenbrink, W. Yang, S. Wilhelm, Bioimaging with Upconversion Nanoparticles, *Adv. Photonics Res.* 3 (2022) 2200098. <https://doi.org/10.1002/adpr.202200098>.
2. M.R. Hamblin, Upconversion in photodynamic therapy: plumbing the depths, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 8571–8580. <https://doi.org/10.1039/C8DT00087E>.
3. L. Yang, S. Gai, H. Ding, D. Yang, L. Feng, P. Yang, Recent Progress in Inorganic Afterglow Materials: Mechanisms, Persistent Luminescent Properties, Modulating Methods, and Bioimaging Applications, *Adv. Opt. Mater.* 202382 (2023) 2202382. <https://doi.org/10.1002/adom.202202382>.
4. W. Feng, C. Han, F. Li, Upconversion-Nanophosphor-Based Functional Nanocomposites, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5287–5303. <https://doi.org/10.1002/adma.201301946>.



Porowate węgle na bazie chityny o dużej powierzchni właściwej do wydajnej adsorpcji zanieczyszczeń ciekłych

Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: aleksandra.bazan@amu.edu.pl

Agenda na rzecz zrównoważonego rozwoju 2030 zawarta przez 193 państwa członkowskie ONZ została podpisana w 2015 roku, jednak pandemia COVID-19 znacząco opóźniła realizację założonych celów. Zadania Zrównoważonego Rozwoju ONZ obejmują badania mające na celu zahamowanie negatywnych skutków rozwoju cywilizacji. W kontekście zrównoważonego rozwoju istotne jest m.in. zapewnienie czystej i dostępnej dla wszystkich energii (cel 7), wody oraz warunków sanitarnych (cel 6), jak również promowanie wzorców zrównoważonej produkcji i konsumpcji (cel 12) [<https://sdgs.un.org/2030agenda>]. Wśród zanieczyszczeń budzących obawę są m.in. barwniki organiczne. Innowacyjne trendy w gospodarce wodnej ukierunkowane są na wykorzystanie przyjaznych dla środowiska materiałów pochodzenia biologicznego do usuwania tego typu zanieczyszczeń.

Dlatego też w trakcie badań uzyskano węgle aktywne o wyjątkowo rozwiniętej powierzchni właściwej, które charakteryzowały się niezwykle wysokimi właściwościami adsorpcyjnymi wobec wodnych roztworów błękitu metylenowego. Dodatkowo, testy desorpcyjne potwierdziły ich przydatność do wielokrotnego wykorzystania. Jako prekursor adsorbentów węglowych wykorzystano puste osłonki poczwarki muchy *Hermetia illucens*. Wyniki eksperymentów jednoznacznie wykazały, że poprzez dwuetapową aktywację chemiczną materiału odpadowego z wykorzystaniem węgla potasu można uzyskać węgle aktywne charakteryzujące się lekko kwasową powierzchnią o rozmiarach od 1200 do 2302 m²/g. Przeanalizowano mechanizm adsorpcji barwnika i zinterpretowano proces za pomocą statystycznych modeli fizycznych. Doświadczalnie określono kinetykę adsorpcji i izotermę adsorbentu. Wyniki wykazały, że węgle aktywne charakteryzują się doskonałą selektywnością w stosunku do adsorbentu, a maksymalna zdolność adsorpcji wynosiła 739 mg/g. Proces adsorpcji był zgodny z mechanizmem chemisorpcji, który dobrze odwzorowywał kinetykę pseudo-drugiego rzędu oraz model izotermę Langmuira. Ponadto w testowanych warunkach pracy, adsorpcja barwnika była endotermiczna i spontaniczna. Charakterystyka fizykochemiczna i badania adsorpcyjne sugerowały, że potencjalnymi mechanizmami mogą być oddziaływania π - π , wiązania wodorowe, a także oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy gościem a gospodarzem.



Adsorpcja etyloparabenu na materiałach porowatych otrzymanych z pancerzy chitynowych

Faustyna Poznań, Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: aleksandra.bazan@amu.edu.pl*

Jedną z powszechnie stosowanych grup konserwantów są parabeny. Substancje te wykorzystywane są jako środki konserwujące w różnych produktach przemysłowych, farmaceutycznych, a także artykułach spożywczych. W handlowych produktach parabeny cenione są za stabilność chemiczną czy ekonomiczną dostępność. Obecność parabenów w środowisku budzi coraz większe obawy ze względu na ich zdolność do zakłócania normalnego poziomu hormonów w różnych organizmach, zwłaszcza w ekosystemach wodnych. Te związki, uznawane są za pseudotrwałe i mogą ulegać bioakumulacji. Ponadto, parabeny wykazują toksyczność, która wzrasta wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego. Rozważa się je obecnie jako potencjalnie szkodliwe substancje zakłócające funkcjonowanie układu hormonalnego. Wciąż rozważane są różne metody oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń, jednak każdy z tych procesów ma swoje zalety, wady oraz ograniczenia. Literatura naukowa wskazuje, że grupy badawcze i ośrodki naukowe skupiają swoje badania m.in. na degradacji parabenów przy wykorzystaniu naświetlania UV, technologiach elektrochemicznych oraz procesie utleniania ozonem. Proces adsorpcji związków organicznych na adsorbentach węglowych może stanowić realną alternatywę dla dotychczas stosowanych metod.

Celem badań było otrzymanie adsorbentów węglowych z pustych osłonek poczwarki muchy *Hermetia illucens*. W preparatyce adsorbentów węglowych wykorzystano aktywację prekursora tlenkiem węgla(IV). Dla otrzymanych adsorbentów węglowych określono skład elementarny, właściwości kwasowo-zasadowe i parametry teksturalne. Zbadano właściwości sorpcyjne otrzymanych adsorbentów węglowych wobec wodnego roztworu etyloparabenu.

Wykazano, że efektywność usuwania parabenu przez otrzymane węgle aktywne zależy od początkowego stężenia roztworu adsorbentu oraz temperatury układu reakcyjnego. Otrzymane pojemności sorpcyjne zostały porównane z teoretycznymi pojemnościami wyliczonymi dla modeli Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Radushkievicha. Dopasowanie danych eksperymentalnych było zbliżone do modelu Langmuira. Badania kinetyczne skoncentrowane zostały na określeniu odpowiedniego modelu charakteryzującego proces adsorpcji. Dane eksperymentalne najlepiej opisywał model pseudo-drugiego rzędu. Ponadto wzrost temperatury układu reakcyjnego powoduje, że wzrasta mobilność cząsteczek etyloparabenu przez co szybciej i skuteczniej oddziałują z powierzchnią węgla aktywnych, a także wnikają do wnętrza porów adsorbenta.

1. D.B.C. Azeredo, D. de Sousa Anselmo, P. Soares, J.B. Graceli, D.C. Magliano, L. Miranda-Alves, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(20), 15246
2. C. Maia, C.A. Sousa, H. Sousa, F. Vale, M. Simões, *Chem. Eng. J.* 2023, 453, 139631
3. S. Jakavula, A. Nqombolo, A. Mpupa, J. Ren, P. Nosizo Nomngongo, *J. Chromatogr. A* 2023, 1705, 464187



Usuwanie barwników syntetycznych na węglach aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej kwasem ortofosforowym(V)

Dorota Paluch, Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: dorpal1@amu.edu.pl*

Optymalna metoda oczyszczania wody powinna zapewniać skuteczną eliminację znacznych ilości zanieczyszczenia ze ścieków w krótkim czasie, jednocześnie nie generując zanieczyszczeń wtórnych [1]. Do usuwania zanieczyszczeń z fazy wodnej stosuje się kilka technik, takich jak koagulacja, wymiana jonowa, filtracja membranowa, nanofiltracja, odwrócona osmoza i adsorpcja [2]. Spośród tych metod, adsorpcja jest uważana za najskuteczniejszą [2]. W procesach adsorpcyjnych najczęściej wykorzystywane są węgle aktywne. Efektywność procesu adsorpcji zależy od właściwości fizykochemicznych zarówno adsorbentu jak i adsorbentu. W przypadku adsorbentu, czynniki takie jak: stopień rozwinięcia powierzchni właściwej, wielkość porów oraz chemia powierzchni stanowią jedne z ważniejszych parametrów mających wpływ na efektywność procesu adsorpcji [3].

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie węgli aktywnych poprzez aktywację chemiczną nasion kopru włoskiego (*Foeniculum vulgare*) i kminku zwyczajnego (*Carum carvi*) kwasem ortofosforowym(V) z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego i zastosowanie ich w procesach adsorpcji barwników organicznych z roztworów wodnych. Zbadane zostały właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów węglowych oraz ich zdolności sorpcyjne wobec błękitu metylenowego i fioletu krystalicznego. Określono wpływ temperatury wodnego roztworu barwnika na zdolności sorpcyjne otrzymanych adsorbentów, a także zastosowano dwa modele - Langmuira i Freundlicha, w celu wyznaczenia mechanizmu adsorpcji barwnika na otrzymanych węglach aktywnych. Zbadano również wpływ czasu kontaktu adsorbent-adsorbat na zachodzące procesy adsorpcji.

Badania wykazały, że aktywacja chemiczna nasion kopru włoskiego i kminku zwyczajnego pozwoliła na otrzymanie adsorbentów o powierzchni właściwej równej kolejno 520 i 586 m²/g. Analiza właściwości kwasowo-zasadowych pozwoliła stwierdzić, że otrzymane materiały charakteryzują się zdecydowanie kwasowymi właściwościami powierzchni. Liczba jodowa wynosiła 1190 mg/g dla węgla aktywnego otrzymanego z nasion kopru włoskiego i 1201 mg/g dla adsorbentu otrzymanego z nasion kminku zwyczajnego. Przeprowadzone testy adsorpcyjne wykazały, że badane adsorbenty wykazują lepsze zdolności sorpcyjne wobec błękitu metylenowego, niż fioletu krystalicznego. Co więcej ustalono, że adsorpcja błękitu metylenowego zachodzi zgodnie z modelem Langmuira, natomiast fioletu krystalicznego – Freundlicha. Wyliczone parametry termodynamiczne wykazały, że adsorpcja barwników na otrzymanych adsorbentach ma charakter endotermiczny i spontaniczny. Na podstawie badań kinetycznych stwierdzono, że adsorpcja obu barwników na badanych węglach aktywnych przebiegała zgodnie z modelem pseudo-drugiego rzędu.

1. V. Katheresan, J. Kansedo, S.Y.J. Lau, Environ. Chem. Eng., 2018, 6(4), 4676-4697
2. W Jiang, X. Xiang, S. Li, X. Zhang, J. Clean. Prod., 2019, 212, 1210-1223
3. Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, Environ. Chem. Lett., 2020, 18, 393



Porównanie parametrów fizykochemicznych biowęgli otrzymanych z biomasy

Dorota Paluch, Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: dorpal1@amu.edu.pl*

Porowate adsorbenty takie jak węgiel aktywny wykorzystywane są w oczyszczaniu wody pitnej, filtracji powietrza i gazów oraz przemyśle spożywczym. Skuteczność węgla aktywnego w usuwaniu zanieczyszczeń z wody pitnej wynika z jego dobrze rozbudowanej powierzchni właściwej [1]. Ponadto jest on nietoksyczny, odporny chemicznie, a proces jego otrzymywania jest stosunkowo proste. Komercyjny węgiel aktywny wytwarza się z drewna, torfu, węgla kopalnych czy skorup owoców. Wykorzystanie bioodpadów do produkcji materiałów sorpcyjnych w tym węgla aktywnych przyczyniłoby się do ochrony środowiska oraz redukcji ilości powstających odpadów stałych [2]. Węgłe aktywne pozyskane z bioodpadów charakteryzują się często wyższą skutecznością w usuwaniu zanieczyszczeń gazowych i ciekłych w porównaniu z dostępnymi na rynku produktami komercyjnymi.

Skuteczność węgla aktywnego w usuwaniu zanieczyszczeń z wody pitnej zależy przede wszystkim od jego parametrów fizykochemicznych na które wpływ ma nie tylko rodzaj prekursora, ale również wybór odpowiedniej metody ich otrzymywania. Otrzymywanie węgla aktywnych realizowane jest głównie za pomocą aktywacji fizycznej lub chemicznej. Aktywacja fizyczna jest na ogół dwuetapowym procesem obejmującym karbonizację prekursora, a następnie aktywację otrzymanego karbonizatu. Drugą metodą otrzymywania węgla aktywnych jest aktywacja chemiczna polegająca na impregnacji lub wymieszaniu prekursora z aktywatorem (najczęściej stosuje się kwas fosforowy(V), węglany sodu i potasu oraz ich wodorotlenki) [3].

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie adsorbentów węglowych z biomasy odpadowej reprezentowanej przez nasiona kminku zwyczajnego. W syntezie węgla aktywnych wykorzystano dwie metody: aktywację chemiczną węglanem sodu i potasu oraz aktywację fizyczną tlenkiem węgla(IV). Przeprowadzono analizę fizykochemiczną otrzymanych materiałów porowatych. Określono skład elementarny, parametry teksturalne i zawartość tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. Dodatkowo dla otrzymanych sorbentów wyznaczona została liczba adsorpcji jodu.

Badania wykazały, że aktywacja chemiczna materiału wyjściowego prowadzi do otrzymania węgla aktywnych o dobrze rozbudowanej powierzchni właściwej i kwasowym charakterze. Wykorzystanie węglanu potasu jako aktywatora pozwoliło na otrzymanie adsorbentu o najkorzystniejszych parametrach teksturalnych.

1. M.S. Reza, C.S. Yun, S. Afroze, N. Radenahmad, M.S.A Bakar, R. Saidur, A.K. Azad, Arab. J. Basic. Appl. Sci., 2020 27.1, 208.
2. M.F. Hassan, M.A. Sabri, H. Fazal, A. Hafeez, N. Shezad, M. Hussain, J. Anal. Appl. Pyrol., 2020, 145 104715.
3. A. Vilén., P. Laurell, R. Vahala, J. Environ. Manage., 2022, 324:116356.

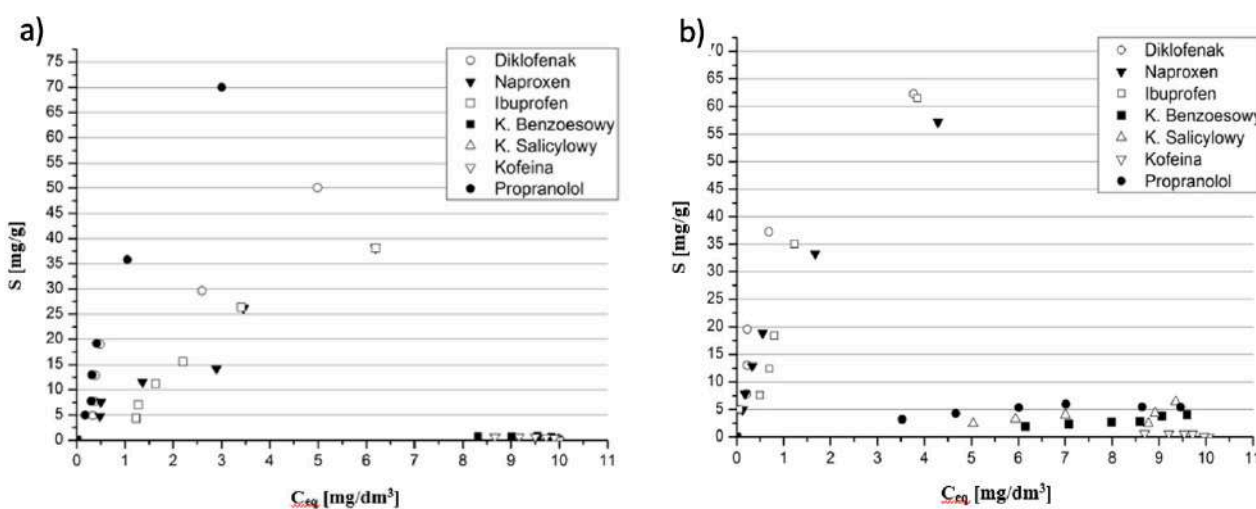


Sorpcja farmaceutyków na modyfikowanym polidwinylobenzenu

Sylwia Ronka, Łukasz Dziewoński

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław;
e-mail: sylwia.ronka@pwr.edu.pl

Ze względu na bardzo szerokie zastosowanie sorbentów, zwłaszcza w obliczu zwiększającego się problemu zanieczyszczania środowiska naturalnego, zagrażającego bezpośrednio zdrowiu i życiu człowieka, technologia wytwarzania sorbentów jest stale rozwijana w kontekście zwiększania zarówno pojemności sorpcyjnej, jak i selektywności tych materiałów [1]. W wyniku polimeryzacji suspensyjnej diwinylobenzenu oraz modyfikacji wytworzonego polimeru w reakcji Dielsa – Aldera, uzyskano sorbent polimerowy, charakteryzujący się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą wynoszącą 629 m²/g, średnim rozmiarem porów równym 7,50 nm, a także zawartością grup karboksylowych w ilości 2,70 mmol/g. Zdolności sorpcyjne otrzymanego materiału określono w badaniach sorpcji statycznej najczęściej występujących w wodach powierzchniowych farmaceutyków, tj. propranololu, diklofenaku, naproksenu, ibuprofenu, kwasu benzoowego, kwasu salicylowego, a także kofeiny [2,3]. Uzyskane izotermie sorpcji zaprezentowano na Rys. 1.



Rys. 1. Izotermie sorpcji poszczególnych farmaceutyków (a) w pH 6,5, (b) w pH 3.

Efektywność sorpcji farmaceutyków na badanym sorbencie była zróżnicowana i w znacznym stopniu uzależniona od pH roztworów. Najlepiej sorbowanymi związkami były: propranolol, diklofenak, naproksen oraz ibuprofen. Różnice parametrów pojemności sorpcyjnej, stopnia usunięcia oraz współczynnika podziału badanych farmaceutyków w funkcji pH środowiska wskazują na występowanie oddziaływań specyficznych pomiędzy powierzchnią sorbentu a cząsteczkami sorbowanymi. Karboksylowe grupy na powierzchni polidwinylobenzenu umożliwiają powstawanie oddziaływań elektrostatycznych, a także wiązań wodorowych przy udziale grup funkcyjnych cząsteczek badanych farmaceutyków. Na proces sorpcji wpływają również oddziaływania niespecyficzne, wynikające z budowy oraz hydrofobowej natury zarówno cząsteczek farmaceutyków, jak i sorbentu polimerowego, którego dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa jest rezultatem wytworzonej w procesie syntezy struktury mezoporowatej.

1. P. Gago-Ferrero, Water Res. 2018, 137, 97
2. N. Fontanals i in., J. Chromatogr. A 2021, 1647, 1
3. K. Kümmerer. Annu. Rev. Environ. Resour. 2010, 35, 61



Badania nad otrzymywaniem poliuretanów w wyniku reakcji w stanie stałym

Dominik Wołosz¹, Grzegorz Węgrzyk², Subrajeet Deshmukh³, Maria Balk⁴, Tomasz Gołofit¹,
Magdalena Mazurek-Budzyńska¹, Paweł Grzegorz Parzuchowski¹, Joanna Ryszkowska²,
Robert Brull³

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa, Polska

² Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa, Polska

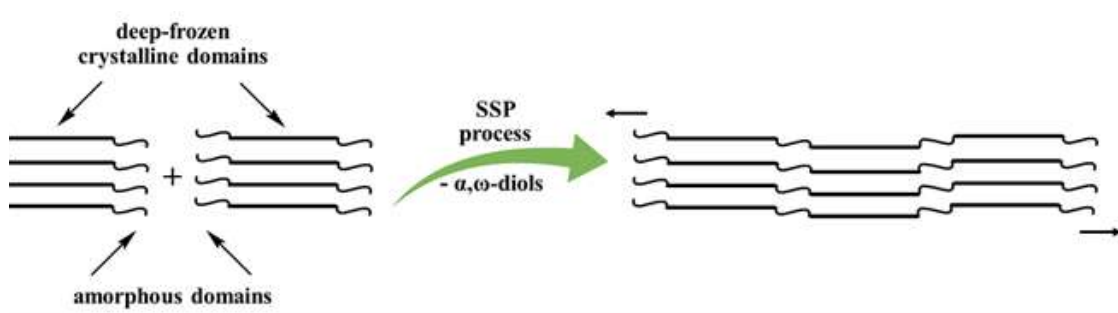
³ Fraunhofer Institute for Structural Durability and System Reliability LBF, Darmstadt, Niemcy

⁴ Institute of Active Polymers, Helmholtz-Zentrum Hereon, Teltow, Niemcy

e-mail: dominik.wolosz@pw.edu.pl

Ze względu na doskonałe właściwości użytkowe, poliuretany (PU) są jednymi z najszerzej otrzymywanych materiałów polimerowych na świecie. W skali przemysłowej syntezowane są w wyniku poliaddycji stopniowej polioliu, diizocyjanianu i małowcząsteczkowego diolu (przedłużacza łańcucha). Ze względu na toksyczność izocyjanianów oraz ich wrażliwość na wilgoć, obecnie poszukiwane są bardziej zrównoważone strategie ich syntezy. Przykładem takiej metody jest transuretaniczacja w stopie biskarbaminianu (pochodnej dwutlenku węgla) z polioleem.^{1,2,3} Wadą tego procesu jest niestety duża lepkość reagującego stopu, która uniemożliwia uzyskanie dużej masy molowej polimeru.

Naszym celem było otrzymanie semi-krystalicznych prepolimerów PU o odpowiedniej strukturze i właściwościach termicznych, a następnie ich rozdrobnienie, krystalizację oraz wykorzystanie do polikondensacji w stanie stałym w celu zwiększenia masy molowej. Mogło to zostać zrealizowane poprzez prowadzenie reakcji w temperaturze umożliwiającej zamrożenie fazy krystalicznej i zwiększenie ruchliwości fazy amorficznej (Rys. 1). Kluczowe było także zbadanie struktury destylatów oraz zbadanie wpływu rozmiaru cząstek i temperatury na przebieg reakcji w ciele stałym.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie transuretaniczacji w ciele stałym.

Strukturę destylatów zbadano z wykorzystaniem spektroskopii NMR. Strukturę i właściwości otrzymanych produktów zbadano za pomocą spektroskopii NMR i FTIR, chromatografii żelowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, analizy termogravimetrycznej i testów mechanicznych (Instron, dynamiczna analiza mechaniczna).

Podziękowanie: Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego Young PW 504/04496/1020/45.010021 finansowanego przez Program Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB, Politechnika Warszawska). Badania zrealizowano dzięki wsparciu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w ramach Stypendium START dla wybitnych młodych badaczy.

1. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, K. Rolińska, *Macromolecules*, 2022, 55 (12), 4995-5008

2. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, *Polymer*, 2022, 254, 125026

3. D. Wołosz*, P.G. Parzuchowski, A. Świdorska, *European Polymer Journal*, 2021, 155, 110574



Kompozyty SBA-16@MIL-101(Fe) jako nośniki substancji o działaniu przeciwbólowym

Aleksandra Galarda, Joanna Gościańska

*Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: alegal2@amu.edu.pl.*

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) są szeroko stosowane ze względu na ich właściwości przeciwbólowe i przeciwgorączkowe. Jednymi z najczęściej używanych substancji są diklofenak sodu, naproksen sodu i ketoprofen. Ich skuteczność może być ograniczona przez niską biodostępność i rozpuszczalność w wodzie. W związku z tym istnieje potrzeba opracowania innowacyjnych i bezpiecznych systemów dostarczania leków, które zapewnią ich dotarcie do miejsca docelowego, umożliwiając szybkie i skuteczne leczenie bólu [1]. Sieci metalo–organiczne (MOF), są interesującą klasą materiałów, charakteryzującą się rozwiniętą powierzchnią właściwą, biokompatybilnością oraz wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi, co czyni je dobrymi nośnikami aktywnych substancji farmaceutycznych. Jednakże, posiadają niską stabilność i wytrzymałość mechaniczną, co znacznie ogranicza ich zastosowanie. Rozwiązaniem tego problemu może być synteza kompozytów złożonych z sieci MOF oraz innych materiałów, m.in. mezoporowatych krzemionek. Kompozyty mogą w sposób kontrolowany uwalniać substancje farmaceutyczne [2]. Celem podjętych badań była synteza uporządkowanej mezoporowatej krzemionki SBA-16, na której powierzchnię nabudowano sieci metalo–organiczne MIL-101(Fe). Materiały zostały zastosowane jako nośniki diklofenaku sodu, naproksenu sodu oraz ketoprofenu.

Mezoporowata krzemionka SBA-16 została zsyntetyzowana metodą hydrotermalną przy użyciu tetraetoksylanu (TEOS) jako źródła krzemu oraz Pluronicu F127 jako templaty. Sieci metalo–organiczne MIL-101(Fe) (w ilości 25 oraz 50%) zostały nabudowane na powierzchnię krzemionek metodą solwotermalną przy użyciu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jako źródła metalu oraz kwasu tereftalowego jako prekursora linkera. Adsorpcję aktywnych substancji farmaceutycznych prowadzono przez 2 h w temperaturze pokojowej. Procesy uwalniania leków wykonano w buforze fosforanowym o pH 7,7 w temperaturze 37.0°C.

Otrzymane kompozyty charakteryzowały się uporządkowaną strukturą mezoporowatą, pochodzącą od krzemionki SBA-16. Adsorpcja aktywnych substancji farmaceutycznych zachodziła z większą wydajnością w przypadku kompozytów niż czystej mezoporowatej krzemionki. Wykazano, że izotermi adsorpcji substancji aktywnych są izotermami typu Langmuira. Adsorpcja leków na powierzchni zsyntetyzowanych nośników opierała się na tworzeniu wiązań wodorowych, koordynacyjnych, a także oddziaływaniach π - π . Materiały uwalniały wszystkie wybrane NLPZ w kontrolowany sposób z wysoką wydajnością, co czyni je obiecującymi nośnikami substancji farmaceutycznych używanych w leczeniu migreny.

1. T. Volkova, A. Surov, I. Terekhova, J Mater Sci 2020, 55, 13193–13205 Abacki, Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405
2. J.W. M. Osterrieth, D. Fairen-Jimenez, Biotechnol. J. 2021, 16(2), 2000005



Witrymery poliolefinowe – usieciowane materiały podatne na recykling

Natalia Biernat^{1,2}, Simona Furgoł¹, Konrad Szustakiewicz², Ewa Sabura¹, Katarzyna Gębura¹

¹*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej “Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle, Polska*

²*Katedra Inżynierii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław, Polska
e-mail: natalia.biernat@icso.lukasiewicz.gov.pl*

Sieciowanie tworzyw sztucznych prowadzi do zwiększenia ich wytrzymałości i sztywności. Niestety, powstające wówczas stałe wiązania kowalencyjne powodują również, że tworzywo nie upływnia się po stopieniu. To powoduje, że usieciowany materiał nie nadaje się do recyklingu, w związku z czym po użyciu jest spalany lub składowany na wysypiskach [1]. W celu spełnienia wymagań Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) na całym świecie trwają badania nad znalezieniem alternatywy. Mogą nią być witrymery, czyli materiały charakteryzujące się obecnością wymiennych wiązań w strukturze łańcucha polimerowego. Wiązania te pozwalają na odwracalne sieciowanie materiału, przy jednoczesnym zachowaniu właściwości materiału usieciowanego. Witrymeryzacja polega więc na wprowadzeniu do łańcucha polimerowego grup wymiennych. Wówczas tworzą się dynamiczne wiązania kowalencyjne które pozwalają na zmianę topologii w wyniku termicznie aktywowanej reakcji wymiany wiązań. Wiązania te formują poprzeczne połączenia między łańcuchami polimerowymi tworząc kowalencyjne sieci adaptacyjne (CANs - Covalent Adaptable Networks). Dzięki obecności CANs witrymery łączą właściwości materiałów termoutwardzalnych ze zdolność do płynięcia w podwyższonych temperaturach.

W prowadzonych badaniach skupiono się na witrymerach poliolefinowych, gdyż polimery te stanowią ponad połowę wszystkich stosowanych na świecie tworzyw termoplastycznych [2]. Poliolefiny są polimerami trudnymi do witrymeryzacji ponieważ w swojej strukturze zawierają tylko obojętne wiązania C-C oraz C-H, w związku z tym konieczne jest wprowadzenie do ich struktury dodatkowych grup funkcyjnych.

Witrymeryzację polietylenu przeprowadzono metodą reaktywnego przetwórstwa w mieszalniku periodycznym. Polietylen poddano obróbce z zastosowaniem odczynnika funkcjonalizującego (w obecności inicjatora), odczynnika sieciującego oraz katalizatora reakcji. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwa jest efektywna witrymeryzacja polietylenu. Zostało to potwierdzone wzrostem momentu obrotowego w trakcie trwania procesu. Ponadto, na widmie FTIR, zaobserwowano dodatkowe pasmo w zakresie karbonylowym potwierdzające utworzenie się grup estrowych.

Kontynuowanie badań w tematyce witrymerów poliolefinowych przyczyni się do opracowania opłacalnej przemysłowo metody witrymeryzacji tych polimerów, a tym samym do uzyskanie usieciowanych tworzyw sztucznych nadających się do recyklingu.

Podziękowanie: Badania były współfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach grantu nr DWD/6/0585/2022.

1. Zych A., Pinalli R., Soliman M., Vachon J., Dalcanale., (2020). Polyethylene vitrimers via silyl ether exchange reaction, *Polymer*, 199, 122567
2. Tworzywa – Fakty 2023 w pigułce; Plastics Europe; [data dostępu: 17.05.2024].



Addytywna produkcja hybrydowych materiałów metalowo-polimerowych w kontekście rozwoju wielomateriałowych drukarek 3D

Szymon Żydowski¹, Dawid Kiesiewicz¹, Maciej Pilch²

¹Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej

²Laboratorium Analityki Środowiskowej Politechniki Krakowskiej

e-mail: sz.zydowski@gmail.com.

W ostatnich latach druk 3D jako technologia addytywna zyskał na znaczeniu w wielu branżach dzięki swojej zdolności do tworzenia skomplikowanych struktur z różnych materiałów. Szczególną uwagę przyciąga rozwój hybrydowych detali metalowo-polimerowych, które łączą wytrzymałość metali z elastycznością i lekkością polimerów. Te hybrydowe materiały mają potencjał, aby zrewolucjonizować produkcję wielomateriałowych komponentów, co jest kluczowe dla zaawansowanych aplikacji inżynierskich i medycznych.

Celem niniejszych badań jest analiza i optymalizacja procesów druku 3D hybrydowych materiałów metalowo-polimerowych za pomocą zjawiska elektroosadzania jonów metali z roztworów elektrolitów w odróżnieniu od większości obecnie istniejących technologii takiego druku detali kompozytowych. Badanie obejmuje kilka etapów: teoretyczne opracowanie kompozytów metalowo-polimerowych, rozwój metod druku kompozytów, które umożliwiają precyzyjne i jednorodne nanoszenie obu typów materiałów, oraz eksperymentalną weryfikację właściwości mechanicznych i strukturalnych wytworzonych struktur.

W ramach eksperymentów przeprowadzono szereg testów, w tym analizę mikroskopową struktury wewnętrznej oraz badania wytrzymałości mechanicznej. Wyniki wskazują na znaczący potencjał hybrydowych materiałów w aplikacjach wymagających połączenia różnych właściwości materiałowych. Analiza mikroskopowa ujawniła jednorodną dystrybucję komponentów metalowych i polimerowych, co jest kluczowe dla zachowania spójności strukturalnej. Testy wytrzymałościowe, że hybrydowe kompozyty osiągają właściwości mechaniczne przekraczające możliwości tradycyjnych materiałów stosowanych w druku 3D.

Podsumowując, badanie te wskazuje na duży potencjał zastosowania hybrydowych materiałów metalowo-polimerowych w zaawansowanych drukarkach 3D. Dalsze prace będą skoncentrowane na optymalizacji parametrów drukowania oraz eksploracji nowych kompozycji materiałowych, co umożliwi jeszcze szersze zastosowanie tej technologii w różnych dziedzinach przemysłu.



Druk 3D materiałów hybrydowych metalowo-polimerowych na potrzeby opracowania wielomateriałowej drukarki 3D

Szymon Żydowski¹, Dawid Kiesiewicz¹, Maciej Pilch²

¹Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej

²Laboratorium Analityki Środowiskowej Politechniki Krakowskiej

e-mail: sz.zydowski@gmail.com.

Druk 3D, zwany również pierwszą technologią addytywną, stał się jednym z najbardziej innowacyjnych obszarów w technologii wytwarzania, umożliwiając tworzenie złożonych struktur z szerokiej gamy materiałów. W szczególności hybrydowe materiały metalowo-polimerowe, łączące wytrzymałość metali z elastycznością polimerów, otwierają nowe możliwości w produkcji wielomateriałowych komponentów. Takie materiały mogą znaleźć zastosowanie w wielu zaawansowanych aplikacjach, od inżynierii po medycynę, oferując unikalne właściwości mechaniczne i termiczne oraz nowatorskie rozwiązania.

Niniejsze badanie koncentruje się na opracowaniu i optymalizacji procesów druku 3D hybrydowych materiałów metalowo-polimerowych, mających na celu rozwój wielomateriałowych drukarek 3D. Proces badawczy obejmuje trzy główne etapy: teoretyczną analizę i charakterystykę hybrydowych kompozytów metalowo-polimerowych, rozwój technologii druku 3D, które umożliwiają precyzyjne nanoszenie obu typów materiałów w jednym procesie produkcyjnym, oraz (3) eksperymentalną weryfikację właściwości mechanicznych, i strukturalnych wytworzonych próbek.

Eksperymenty przeprowadzone w ramach badania obejmowały analizy mikroskopowe, testy wytrzymałości mechanicznej oraz badania stabilności termicznej. Wyniki wskazują, że hybrydowe materiały metalowo-polimerowe charakteryzują się doskonałą jednorodnością strukturalną oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Analiza mikroskopowa potwierdziła równomierne rozmieszczenie komponentów metalowych i polimerowych, co jest kluczowe dla integralności strukturalnej. Testy wykazały, że hybrydowe kompozyty osiągają właściwości przewyższające tradycyjne materiały stosowane w druku 3D.

Podsumowując, badania potwierdzają, że hybrydowe materiały metalowo-polimerowe mają duży potencjał w rozwoju zaawansowanych, wielomateriałowych drukarek 3D. Dalsze prace będą skupiały się na optymalizacji parametrów drukowania oraz poszukiwaniu nowych kombinacji materiałowych, aby jeszcze bardziej rozszerzyć zakres zastosowań tej technologii w różnych gałęziach przemysłu oraz w celach potencjalnej komercjalizacji gotowego produktu lub drukowanych elementów.



Zmiany molekularne polimerów strukturalnych fornirów drzewnych - holocelulozy i ligniny po obróbce hydrotermalnej

Anna Sz wajca¹, Jeannette Jacqueline Lucejko², Natalia Berdychowska³, Magdalena Zborowska³

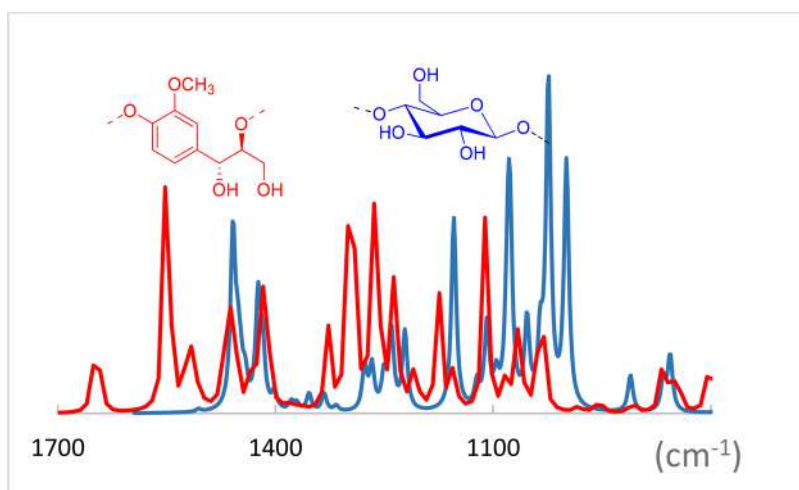
¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań, Polska

²Wydział Chemii i Chemii Przemysłowej, Uniwersytet w Pizie, Via Moruzzi 13, 56124 Piza, Włochy

³Wydział Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wojska Polskiego 38/42,
60-637 Poznań, Polska

e-mail: anna.sz wajca@amu.edu.pl

Trwałość oklein drewnianych zależy od rodzaju drewna, jego grubości oraz wykończenia powierzchni. W prezentowanej pracy analizowano jak zmiany w strukturze chemicznej fornirów, w warunkach ekspozycji na światło UV przed i po ekstrakcji wodnej, wpływają na zmianę ich zwilżalności i skłonności do odbarwiania. Badania struktury chemicznej przeprowadzono metodą FTIR i analizą Py-GC/MS. Do zilustrowania zmian zachodzących podczas ich obróbki hydrotermicznej wykorzystano metody analizy powierzchni. Interpretacja widm XPS oraz wartości kąta zwilżania próbek drewna pozwoliła na obserwację zmian powierzchniowych zachodzących w obrębie jednego gatunku. Nasze badania skupiały się na dwóch podstawowych składnikach drewna, czyli celulozie i ligninie.



Rys. 1. Obliczone widma FTIR proponowanych jednostek dwóch głównych składników drewna, tj. celulozy i ligniny, odpowiednio niebieska i czerwona linia, metodą DFT. Struktura proponowanej jednostki szkieletu aromatycznego polimeru ligniny (kolor czerwony) oraz celulozy (kolor niebieski).

Wyniki ujawniły znaczny wpływ obróbki hydrotermalnej fornirów na tendencje do zmiany koloru, zwiększonej hydrofobowości i zasadowości. Analiza chemiczna zmian wskazuje na degradację polisacharydów w wyniku obróbki hydrotermalnej i rozkład ligniny pod wpływem promieniowaniem UV. Zrozumienie tych zmian molekularnych stanowi podstawę do łagodzenia działań niepożądanych w procesie otrzymywania fornirów.

1. A. Sz wajca i inni, „Int. J. Biol. Macromol.” 2024, 266, 130920.



Fluorescencyjne nanocząstki fluorowanego polimetakrylanu jako impregnaty materiałów hydrożelowych na bazie naturalnych i syntetycznych hydrożeli

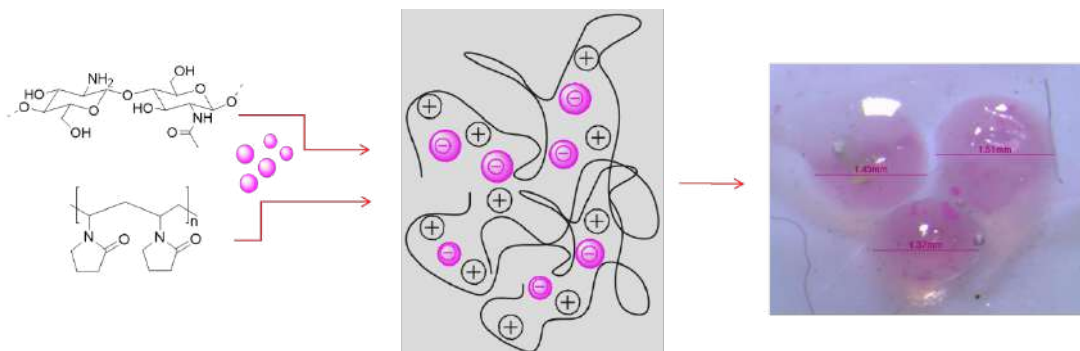
Anna Sz wajca¹, Sebastian Golczak¹, Patrycja Wróbel¹, Aleksandra Piątkowska¹, Wiktoria Kluba¹,
Maciej Jarzębski²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań, Polska

² Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wojska Polskiego 38/42,
60-637 Poznań, Polska

e-mail: anna.sz wajca@amu.edu.pl

Chitozan i poliwinylpirolidon (PVP) to przykłady polimerów chętnie wykorzystywanych do tworzenia hydrożeli o unikalnych właściwościach. Obszary ich wykorzystania to nie tylko medycyna, farmacja i kosmetyki, ale również rolnictwo i ochrona środowiska. Tak szerokie zastosowanie wynika z właściwości obu polimerów: chitozan – biokompatybilny i biodegradowalny z właściwościami antybakteryjnymi oraz PVP stabilny i dobrze rozpuszczalny w wodzie, co pozwala na ich efektywne wykorzystanie.



Rys. 1. Hydrożele fluorescencyjne.

Opracowanie i wytworzenie nowych hydrożeli na bazie powyższych polimerów modyfikowanych nanocząstkami, które mogą zawierać związki fluorescencyjne jest odpowiedzią na nowe materiały wykorzystywane w bioobrazowaniu. Przygotowane hydrożele w postaci membran poddano serii badań, tj. analizie struktury na podstawie spektroskopii ATRIR, pomiarów kąta zwilżalności i analizie kolorymetrycznej. Otrzymane modyfikowane membrany wykazywały trwałe wbudowanie nanocząstek w strukturę hydrożelu. Ich obecność zmniejszyła hydrofilowość materiałów wyjściowych, co wpłynęło na uelastycznienie ich struktury oraz zmianę koloru.

1. A. Sz wajca i inni, Polymers. 2022, 14(13), 2750.



Recykling witymerów epoksydowych

Simona Furgo¹, Damian Kielkiewicz¹, Natalia Biernat¹, Agata Krasuska¹, Małgorzata Greif¹,
Ewa Sabura¹, Katarzyna Gębura¹

¹ Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle, 47-225 Polska

Recykling chemiczny witymerów epoksydowych jest nowatorskim podejściem w dziedzinie rozwiązywania problemu odpadów z kompozytów o osnowie żywic epoksydowych, poprzez zminimalizowanie negatywnego oddziaływania tych materiałów na środowisko. Witymer to rodzaj materiału, który charakteryzuje się obecnością dynamicznych wiązań kowalencyjnych w swojej sieci przestrzennej. Obecność tych wiązań umożliwia przeprowadzenie procesów recyklingu chemicznego, bazującego na ich rozerwaniu. W kontekście witymerów epoksydowych, recykling chemiczny pozwala na regenerację pierwotnych monomerów lub tworzenie nowych struktur polimerowych o porównywalnych właściwościach użytkowych.

Proces recyklingu chemicznego witymerów epoksydowych można podzielić na etapy. Pierwszym jest depolimeryzacja, polegająca na rozkładzie polimeru na jego wyjściowe monomery. Następnym krokiem jest oczyszczanie uzyskanych produktów depolimeryzacji, co pozwala na usunięcie zanieczyszczeń i zastosowanych rozpuszczalników w celu uzyskania czystych recyklatów. Finalnie oczyszczone recyklaty są ponownie używane do syntezy nowych witymerów epoksydowych, zamykając tym samym cykl Obiegu Zamkniętego.

Właściwości mechaniczne i chemiczne materiałów po recyklingu są kluczowym aspektem oceny efektywności procesów recyklingu chemicznego. Badania właściwości materiałów wtórnych zazwyczaj obejmują ocenę ich wytrzymałości mechanicznej, elastyczności, stabilności termicznej oraz odporności chemicznej. Założeniem jest by wytrzymałość mechaniczna oraz wytrzymałość na rozciąganie materiałów po recyklingu nie ulegały znacznemu pogorszeniu w porównaniu z materiałami pierwotnymi, co mogłoby świadczyć, że proces recyklingu nie wpłynął negatywnie na ich integralność strukturalną. Istotna jest również ocena stabilności termicznej materiałów po recyklingu w szczególności dla ich potencjalnych zastosowań w różnych gałęziach przemysłu, w tym w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym.

Przeprowadzone zostały badania określające wpływ wybranych zmiennych (takich jak temperatura i rozpuszczalnik) na efektywność procesu recyklingu chemicznego. Zbadano właściwości mechaniczne i termiczne materiałów przed, jak i po recyklingu. Wykazano, że możliwe jest ponowne wykorzystanie recyklatów do syntezy nowych materiałów. Warunki prowadzenia recyklingu chemicznego rzutują na właściwości recyklatu, a tym samym powstałego z niego nowego produktu.

Recykling chemiczny witymerów epoksydowych jest obiecującą technologią, która może przyczynić się do zrównoważonej gospodarki odpadami polimerowymi, przewyższając obecne wyzwania, takie jak wysokie koszty energetyczne oraz efektywność odzysku i ponownego przetworzenia surowców. Intensyfikacja badań w tej dziedzinie jest nie tylko kwestią technologiczną, ale również strategicznym elementem ochrony środowiska naturalnego i promowania zrównoważonego rozwoju.

Niniejszy projekt otrzymał dofinansowanie z programu Horyzont Europa, temat HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01-11, w ramach umowy o dotację nr 101058371, projekt ESTELLA „DESIGN of bio-based Thermoset polymer with rEcyCLing capabiLity by dynAmic bonds for bio-composite manufacturing.”



Badania nad opracowaniem nowej technologii druku 3D detali hybrydowych typu metal-polimer z wykorzystaniem procesów fotopolimeryzacji oraz elektroosadzania

Dawid Kiesiewicz¹, Joanna Ortyl¹, Maciej Pilch²

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

²Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Łądowej, Laboratorium Inżynierii Wiatrowej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

e-mail: dawid.kiesiewicz@student.pk.edu.pl,

Badaniom poddano proces elektroosadzania miedzi oraz fotopolimeryzacji kompozycji fotoutwardzalnych w środowisku wodnych roztworów elektrolitów, pod kątem wykorzystania tych procesów do druku wielomateriałowego nowej klasy detali hybrydowych typu metal-tworzywo sztuczne, a także badano siłę wiązania adhezyjnego pomiędzy metalem a tworzywem sztucznym w uzyskanych detalach hybrydowych. Nowa technologia druku 3D do wytwarzania materiałów hybrydowych typu metal-tworzywo polimerowe wykorzystuje dwie techniki druku. Jedną z nich polega na przyroście struktur wielowarstwowych z metalu z wykorzystaniem techniki elektroosadzania. Drugą polega na utwardzaniu żywicy fotoutwardzalnej w środowisku kąpeli galwanicznej. W pierwszej części badaniom poddano przygotowane żywice fotoutwardzalne. Zbadano ich właściwości reologiczne, kinetykę procesu fotopolimeryzacji w środowisku wodnych elektrolitów z wykorzystaniem spektroskopii Ramana i techniki FPT (*ang. Fluorescence Probe Technique*) oraz siłę wiązania adhezyjnego między polimerem utworzonym w procesie fotopolimeryzacji a miedzią powstałą w procesie elektroosadzania. W drugiej części zbadano wpływ środków wyblyszczających na proces elektroosadzania miedzi. Najpierw zbadano wpływ środków wyblyszczających na potencjał redukcji miedzi za pomocą voltamperometrii cyklicznej. Następnie przygotowano warstwy elektroosadzonej miedzi z kąpeli galwanicznych zawierających środki wyblyszczające z wykorzystaniem autorskiego urządzenia do druku 3D z metalu. Warstwy te poddano analizie za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorem EDS. Na podstawie zdjęć powierzchni i przekroju oceniono wpływ danych środków wyblyszczających na szybkość przyrostu warstwy miedzi oraz grubość uziarnienia warstwy.



Rys.1. A - Zdjęcie przedstawiające innowacyjną drukarkę 3D do druku detali hybrydowych typu metal-tworzywo sztuczne. B – Zdjęcia pierwszych wydruków z nowej drukarki 3D.

Podziękowanie: Prace badawcze prowadzone były w ramach projektu LIDER XII (nr umowy LIDER/51/0270/L-12/20/NCBR/2021) pt. „Wielomateriałowa drukarka 3D dedykowana do produkcji detali z litego metalu oraz stopów galwanicznych, a także elementów hybrydowych typu metal–tworzywo polimerowe przy wykorzystaniu opracowanej sprzężonej technologii elektroosadzania metali oraz fotopolimeryzacji żywic polimerowych” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju

- Chen, X., Liu, X., Childs, P., Brandon, N., & Wu, B. (2017). A Low Cost Desktop Electrochemical Metal 3D Printer. *Advanced Materials Technologies*, 2. <https://doi.org/10.1002/admt.201700148>
- Bagheri, A., & Jin, J. (2019). Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>



Badanie siły wiązania adhezyjnego fotoutwardzalnych żywic akrylanowych do miedzi powstałej w procesie elektroosadzania na potrzeby opracowania nowej technologii druku 3D detali hybrydowych typu metal-tworzywo sztuczne

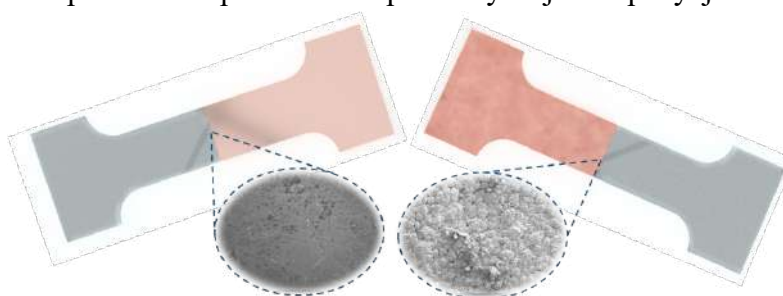
Dawid Kiesiewicz¹, Justyna Pawlik², Joanna Ortyl¹, Maciej Pilch³

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

³Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii Lądowej, Laboratorium Inżynierii Wiatrowej,
Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska
e-mail: dawid.kiesiewicz@student.pk.edu.pl

Druk 3D w ostatnich latach bardzo się rozwinął. Wraz z rozwojem druku 3D pojawiła się potrzeba stworzenia drukarki do wytwarzania detali hybrydowych typu metal-tworzywo sztuczne cechujących się zarówno wyjątkową wytrzymałością i trwałością metalu, jak i lekkością oraz zdolnościami izolującymi tworzyw sztucznych. Nowa technika druku 3D polega na warstwowym przyroście metalu w procesie elektroosadzania i ekstruzji kompozycji fotoutwardzalnej oraz utwardzaniu jej promieniowaniem światła UV na powierzchni warstwy miedzi. Wydruki z nowego typu drukarki 3D muszą charakteryzować się silnym wiązaniem adhezyjnym, aby zapobiec uszkodzeniu wydrukowanego modelu. W związku z tym przeprowadzono badania mechaniczne mające na celu zbadanie przyczepności przygotowanych kompozycji fotoutwardzalnych do blachy miedzianej pokrytej warstwą elektroosadzonej miedzi oraz do zwykłej blachy miedzianej w celu porównania uzyskanych wartości. Ocenę adhezji dokonano na podstawie maksymalnej siły, przy której nastąpiło zniszczenie próbki (F_{\max}). Wartości F_{\max} były wyższe w przypadku próbek z blaszek miedzianych pokrytych warstwą elektroosadzonej miedzi. Jest to spowodowane większą powierzchnią styku. Elektroosadzona miedź miała strukturę ziarnistą, natomiast zwykła blaszka miała powierzchnię płaską. Wartości wytrzymałości na rozciąganie (σ_M), analogicznie jak w przypadku maksymalnej siły przy której doszło do zniszczenia próbki, uległy polepszeniu dla próbek z warstwą elektroosadzonej miedzi. Jest to również spowodowane większą powierzchnią styku na granicy faz metal-tworzywo sztuczne. Analizując wartości modułu Younga (E) dla wszystkich wykonanych próbek, nie znaleziono zależności między rodzajem próbki a wartością modułu. Może być to spowodowane tym, że próbki posiadały niewielki odkształcenia powstałe w procesie fotopolimeryzacji kompozycji fotoutwardzalnych.



Rys.1. Wizualizacja wiosełka ze zwykłej blachy (po lewej) oraz blachy z warstwą elektroosadzonej miedzi (po prawej).

Podziękowanie: Prace badawcze prowadzone były w ramach projektu LIDER XII (nr umowy LIDER/51/0270/L-12/20/NCBR/2021) pt. „Wielomateriałowa drukarka 3D dedykowana do produkcji detali z litego metalu oraz stopów galwanicznych, a także elementów hybrydowych typu metal–tworzywo polimerowe przy wykorzystaniu opracowanej sprzężonej technologii elektroosadzania metali oraz fotopolimeryzacji żywic polimerowych” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju

1. Chen, Z., Zhou, K., Lu, X. et al. A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion. *Acta Mech* 225, 431–452 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00707-013-0979-y>
2. I.Skeist, HANDBOOK OF ADHESIVES. Edition 3, Nowy Jork, Springer New York, 2011



Plastry do transdermalnej podaży leków w polu elektromagnetycznym

Paulina Bednarczyk, Rafał Rakoczy

*Wydział Technologii I Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
e-mail: paulina.bednarczyk@zut.edu.pl*

Podaż transdermalna jest jedną z najważniejszych metod dostarczania leku do organizmu. W ostatnich latach projektowanie różnego rodzaju systemów transdermalnych dotyczy szczególnie opracowania innowacji w zakresie podaży leków w postaci plastrów. Zasadniczo istnieją dwa rodzaje plastrów transdermalnych tj. plastry typu lek umieszczony w matrycy klejowej oraz lek umieszczony w tzw. zbiornikach. System transdermalny na bazie matrycy, składa się z warstwy zabezpieczającej, matrycy klejowej i nośnika [1]. Z kolei w przypadku zbiorników leków stosuje się różnego typu materiały umożliwiające uwalnianie umieszczonych w nich leków jak np. celulozę bakteryjną. Jak się okazuje transdermalna podaż leków może być wspomagana polem elektromagnetycznym [2]. Celem pracy jest przedstawienie stanu techniki dotyczącego plastrów transdermalnych i wpływu pola elektromagnetycznego na transdermalne nośniki leków.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach projektu badawczego nr 2023/49/B/ST8/00605 przez Narodowe Centrum Nauki.

1. P. Bednarczyk, A. Nowak, W. Duchnik, Ł. Kucharski, P. Ossowicz-Rupniewska, *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 15632
2. R. Rakoczy, A. Nowak, M. Konopacki, M. Kordas, Ł. Kucharski, P. Ossowicz-Rupniewska, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2023, 185, 183-189



Wpływ dodatku popiołów na kinetykę polimeryzacji żywic epoksydowych

Grzegorz Przesławski, Dorota Tomczak, Joanna Szymańska, Daria Zielińska,
Katarzyna Szcześniak, Agnieszka Marcinkowska

*Politechnika Poznańska, Wydział Technologii chemicznej, Zakład Polimerów.
e-mail: grzegorz.przeslawski@doctorate.put.poznan.pl*

Żywice epoksydowe są szeroko stosowane w budownictwie jako kleje, zalewy, materiały izolacyjne i spoiwa do wypełnionych kompozycji do naprawy [1]. Na ich właściwości można w znacznym stopniu wpływać, stosując żywice epoksydowe, utwardzacze, wypełniacze, czy plastyfikatory o różnej budowie, jak również zmieniając ich zawartość ilościową [2]. Dodanie dodatków do spoiwa epoksydowego zwiększa konwersję grup epoksydowych. W badaniu Kovaleva [3] pokazano, że wypełniacze mineralne, takie jak piasek Volsky (150%) i cement PC400-D20 (80%), powodują wzrost ilości uwalnianego ciepła w wyniku egzotermicznej reakcji.

Celem badań było określenie wpływu dodatku popiołów ze spalarni przemysłowej na kinetykę polimeryzacji żywic epoksydowych.

Do dwuskładnikowej, niskolepkiej żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu A i epichlorohydryny modyfikowanej aktywnym rozcieńczalnikiem jednofunkcyjnym C.E.S. R90 z utwardzaczem CES H71a na bazie cykloalifatycznej poliaminy dodawany był popiół pochodzący ze spalarni odpadów Lech Sp. Z o.o. PUHP w ilościach 20, 35 i 50% mas. Kinetykę polimeryzacji badano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Próbkę badaną były w zakresie temperatur 0 – 200 °C z czterema prędkościami grzania (5, 10, 15, 20 °C/min) w atmosferze argonu.

Dodatek popiołów do żywic epoksydowych nie powoduje zmiany profilu krzywych kinetycznych, jednakże wpływa na ilość wydzielanego ciepła. Wprowadzenie popiołu spowodowało spadek wydzielonego ciepła, przy jednoczesnym skróceniu czasu polimeryzacji. Modyfikowane żywice charakteryzują się stosunkowo dużą szybkością polimeryzacji na początkowym etapie. Podczas procesu utwardzania tworzy się trójwymiarowa sieć przestrzenna, która utrzymuje cząstki wypełniacza mineralnego razem. Z czasem proces polimeryzacji żywicy epoksydowej spowalnia, ponieważ pojawiają się trudności steryczne, gdy grupy reaktywne zbliżają się do siebie. Mimo, przyspieszenia reakcji nie obserwuje się zwiększenia ilości wydzielanego ciepła, co może świadczyć o częściowym jego pochłanianiu przez napelniacz.

Dodatek popiołów nie wpływa znacząco na proces utwardzania żywic epoksydowych, co jest obiecującą obserwacją w kontekście zagospodarowania popiołów pochodzących ze spalarni przemysłowych. Jednakże wymagane jest przeprowadzenie badań wpływu modyfikacji na parametry użytkowe żywic.

Podziękowanie: Badanie zostało sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach subwencji badawczej dla młodych naukowców.

1. Q. Hu, IOP Conf Ser: Mater Sci Eng 2018, 292, 012110
2. M. R. Zakaria, Compos Part B: Eng 2017, 119, 57.
3. E. G. Kovaleva, Polymer engineering and science 2022, 62, 75-82



Gwiazdy polimerowe jako nośniki nanocząstek srebra w cementach kostnych

Grzegorz Przesławski, Agnieszka Bloch, Jakub Kotecki, Katarzyna Szcześniak,
Agnieszka Marcinkowska

*Politechnika Poznańska, Wydział Technologii chemicznej, Zakład Polimerów.
e-mail: grzegorz.przeslawski@doctorate.put.poznan.pl*

Powszechnie stosowanymi środkami antybakteryjnymi w cementach kostnych są antybiotyki. Jednakże ich niska skuteczność przyczyniła się do poszukiwania innych środków antybakteryjnych, jak m.in. nanocząstki srebra (AgNPs) [1]. Działają one poprzez dezaktywację replikacji bakterii, a także zmniejszają tworzenie się biofilmu na powierzchni materiału [2]. Ich skuteczność ściśle zależy od rozmiarów cząstek [3]. Kontrolę nad tym parametrem można uzyskać poprzez zastosowanie funkcjonalnych gwiazd polimerowych (STRs), jako czynnika strącającego. Są to trójwymiarowe cząsteczki zbudowane z wielkocząsteczkowych łańcuchów (ramion) połączonych z centralnie umieszczonym rdzeniem [4]. Mają unikalną strukturę topologiczną i właściwości fizykochemiczne, a ich wewnętrzne i zewnętrzne grupy aktywne pozwalają na wprowadzenie różnych funkcjonalności i enkapsulację substancji [5]. W niniejszej pracy zbadano efektywność redukcji nanocząstek srebra na gwiazdach polimerowych oraz wpływ ich dodatku na właściwości cementów kostnych.

Gwiazdy polimerowe zsyntezowano metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). Ramiona stanowił metakrylan poli(glikolu etylenowego) (PEG₄₅MA) lub metakrylan oligomerycznego poli(glikolu etylenowego) (OEO₅₀₀MA), jako monomer funkcyjny zastosowano metakrylan 2-(dimetyloaminoetylu), a sieciujący dimetakrylan glikolu etylenowego. Redukcję AgNPs prowadzono z wykorzystaniem azotanu srebra (AgNO₃) w mieszaninie etanolu z acetonem. Gwiazdy polimerowe ze srebrem (STR-AgNPs) wprowadzono do komercyjnego cementu kostnego Refobacin Plus w ilości 2,5%. Cementy poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie, temperatury utwardzania (wg. normy ISO 5833:2002), a także uwalniania antybiotyku oraz badaniom antybakteryjnym.

Wprowadzenie STR-AgNPs z ramionami z PEG₄₅MA spowodowało obniżenie temperatury utwardzania (T_{set}) cementu kostnego z nieznacznym wpływem na czas utwardzania (t_{set}). Natomiast dla gwiazdy z OEO₅₀₀MA zaobserwowano wzrost T_{set} i skrócenie t_{set} . Co istotne, nie obserwuje się znacznego wpływu modyfikacji cementów kostnych na ich wytrzymałość na ściskanie (σ), a wartości σ są porównywalne do cementu niemodyfikowanego. Dodatek STR-AgNPs powoduje znaczny wzrost ilości uwolnionego antybiotyku z cementów kostnych, a także przedłużenie okresu, w którym następuje elucja do nawet 7 tygodni, przy niespełna 12 dniach dla cementu niemodyfikowanego. Mimo wzrostu uwalniania oraz zastosowaniu dodatkowego czynnika antybakteryjnego, nie zaobserwowano wzmocnienia efektu antybakteryjnego w pierwszych 24h badania.

Wprowadzenie STR-AgNPs do cementów kostnych pozwala na obniżenie temperatury utwardzania materiału bez pogorszenia ich właściwości mechanicznych. Co więcej, uwalnianie antybiotyku z modyfikowanych cementów kostnych jest bardziej efektywne i trwa przez kilka tygodni. Gwiazdy polimerowe spełniają funkcję nośnika czynnika antybakteryjnego, jak również modyfikatora morfologii cementu, ułatwiającego elucję leku.

Podziękowanie: Badanie zostało sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach subwencji badawczej.

1. A. Robu, *Materials* 2021, 14, 7031
2. P.H. Hsieh, *Journal of Arthroplasty* 2009, 24, 125-130
3. P. Prokopovich, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2015, 103, 273-281
4. Y. Koda, *J Am Chem Soc* 2014, 136, 44, 15742–15748
5. J. Roovers, *Macromolecules* 1994, 27, 19, 5359–5364



Synteza i właściwości fotoutwardzalnych poli(cytrynianów alkilenu) modyfikowanych kwasem itakonowym do potencjalnego zastosowania jako żywice do druku 3D-DLP w inżynierii tkankowej naczyń krwionośnych

Filip Koper¹, Agnieszka Sysło¹, Natalia Sychevska¹, Gabriela Zabawa¹, Wiktor Kasprzyk¹

¹ Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: filip.koper@pk.edu.pl

Biomateriały stanowią stale rozwijającą się dziedzinę nauki w kontekście ich rosnącej popularności jako zamienniki materiałów syntetycznych w inżynierii tkankowej. Obiecującą grupę materiałów stosowaną w inżynierii naczyniowej stanowią poli(cytryniany alkilenu) (PAC) – alifatyczne poliestry otrzymane z kwasu cytrynowego (CTR) i terminalnych dioli. Materiały te cechują się wysoką biogodnością, hemostabilnością, właściwościami mechanicznymi zależnymi od warunków otrzymywania oraz dużymi możliwościami modyfikacji. Problematiczne jest jednak otrzymywanie struktur tubularnych, które są docelową formą rusztowań naczyń krwionośnych. Coraz częściej stosowaną techniką otrzymywania rusztowań tkankowych jest druk 3D, umożliwiający uzyskanie pożądaných struktur w krótkim czasie.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie i charakterystyka nowych poliestrów (PAC-I) będących kopolimerami kwasu cytrynowego, wybranych dioli (1,6-heksanodiolu lub 1,8-oktanodiolu) oraz kwasu itakonowego lub itakonianu dietylu. Dodatek reszty itakonianowej, zawierającej wiązanie podwójne wprowadza do materiału zdolność do jego fotosieciowania, co otwiera możliwości zastosowania w druku 3D-DLP. Prepolimery z kwasów cytrynowego i itakonowego oraz dioli otrzymano i oczyszczono zgodnie z metodą opisaną w literaturze [1]. Przeprowadzono dobór stosunków molowych reagentów oraz warunków prowadzenia syntezy, a następnie charakterystykę struktury i właściwości otrzymanych mieszanin. W ostatnim etapie poddano je próbom fotosieciowania w obecności czterech fotoinicjatorów stosowanych w druku 3D-DLP.

Dobór warunków prowadzenia reakcji oraz stosunku molowego reagentów umożliwił uzyskanie kompozycji o pożądaných właściwościach oraz niskiej lepkości, zauważalnie niższej dla próbek otrzymaných z wykorzystaniem itakonianu dietylu. Wyniki analizy NMR pozwoliły na zaproponowanie struktury prepolimerów, a analizy FIA-ESI-MS oraz liczby kwasowej umożliwiły analizę przewidywaných konformacji oligomerów oraz ich kwasowości w odniesieniu do standardowych PAC. Próby sieciowania w świetle UV wykazały potencjał otrzymaných kompozycji do zastosowania w druku 3D. Badanie poliestry ulegały sieciowaniu w świetle lampy UV a stopień usieciowania zależny był od zastosowanego fotoinicjatora.

Podziękowanie: Badania finansowane są ze środków Narodowego Centrum Nauki (projekt PRELUDIUM, nr UMO-2021/41/N/ST4/03362).

1. F. Koper, T. Świergosz, A. Żaba, A. Flis, M. Trávníčková, L. Bačáková, E. Pamuła, D. Bogdał, W. Kasprzyk, J. Mater. Chem. B, 2021, 9, 6425
2. A. Flis, M. Trávníčková, F. Koper, K. Knap, W. Kasprzyk, L. Bačáková, E. Pamuła, Polymers, 2023, 5, 1322
3. J. Yang, A. R. Webb, S. J. Pickerill, G. Hageman, G. A. Ameer, Biomaterials, 2006, 9, 1889



Właściwości biobójcze kompozytów polimerowych z napelniaczem pochodzenia odnawialnego poddanym modyfikacji chemicznej kofeiną

Dorota Tomczak¹, Magdalena Woźniak², Izabela Ratajczak², Anna Sip², Marlena Baranowska², Karol Bula³, Sławomir Borysiak¹

¹*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

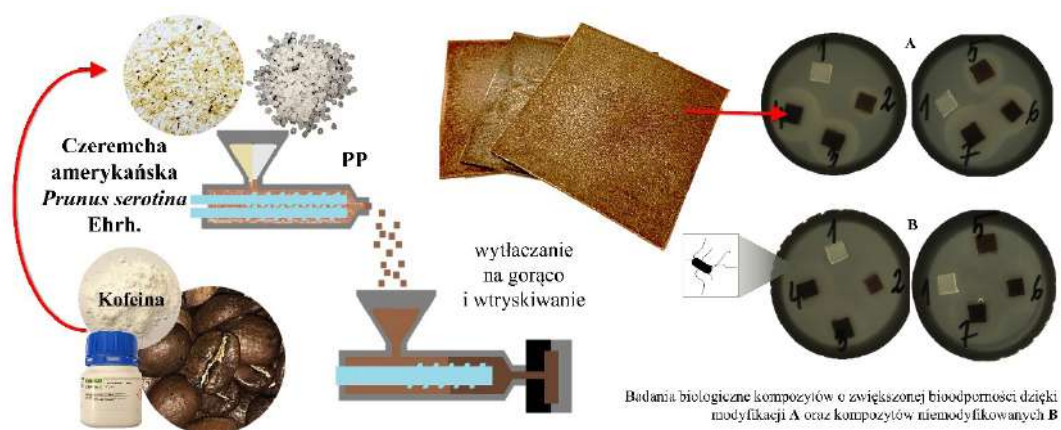
²*Katedra Chemii, Wydział Leśny i Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań*

³*Instytut Technologii Materiałów, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Politechnika Poznańska, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.*

e-mail: dorota.tomczak@doctorate.put.poznan.pl.

Materiałami zyskującymi coraz większe zainteresowanie w zakresie zastosowania zarówno w przemyśle, jak i obszarze życia codziennego są kompozyty polimerowo-drewnne, znane pod nazwą wood-polymer composites (WPC). Ważnym aspektem w kontekście poprawy właściwości układów kompozytowych jest ochrona drewna przed działaniem mikroorganizmów. Innowacyjnym kierunkiem modyfikacji jest wykorzystanie substancji pochodzenia naturalnego, spośród których kofeina wyróżnia się dostępnością i niską ceną, jak również działaniem hamującym wzrost mikroorganizmów na poziomie porównywalnym do konwencjonalnych biocydów [1].

W niniejszej pracy oceniono wpływ modyfikacji chemicznej za pomocą kofeiny na właściwości biobójcze kompozytów polipropylenu z drewnem Czeremchy amerykańskiej. Roślina ta zaliczana jest w Polsce do inwazyjnych gatunków obcych [2]. Otrzymanie kompozytu z polipropylenu i drewna Czeremchy amerykańskiej modyfikowanego kofeiną jest zatem ważnym krokiem w stronę zmniejszenia zużycia surowców nieodnawialnych ze źródeł kopalnianych przy jednoczesnym wsparciu działań na rzecz ochrony środowiska naturalnego związanego z regulacją występowania gatunków inwazyjnych i gospodarowania odpadami. Ponadto, wykorzystanie kofeiny do modyfikacji drewna jest odpowiedzią na konieczność ograniczania stosowania toksycznych, konwencjonalnych środków ochrony drewna, które zarówno w czasie procesu produkcji kompozytów, jak i późniejszego ich użytkowania czy recyklingu mogą wywierać negatywny wpływ na środowisko i zdrowie człowieka.



Rys. 1. Schemat otrzymywania i badania kompozytów polipropylenowych napelnionych drewnem Czeremchy amerykańskiej modyfikowanym kofeiną.

Podziękowanie: Badania zostały finansowane ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki.

1. M. Broda, *Molecules* 2020, 25(3538), 1-24

2. D. Tomczak, M. Woźniak, I. Ratajczak, A. Sip, M. Baranowska, K. Bula, I. Čabalová, T. Bubeníková, S. Borysiak, *J Wood Chem Technol* 2023, 42(5), 271-288



Wpływ modyfikacji żelazem syntetycznego węgla na zdolności sorpcyjne jonów fosforanowych w środowisku wodnym

Robert Wolski, Gustaw Fita, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul.
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: robert.wolski@amu.edu.pl*

Stosowanie fosforanów prowadzi do wzrostu stężenia jonów fosforanowych w wodach powierzchniowych. Powoduje to zakwity glonów, a szczególnie cyjanobakterii, które stanowią poważne zagrożenie dla zasobów wody pitnej a także zaburzają ekosystemy wodne prowadząc wymierania organizmów wodnych. Jedną z metod usuwania fosforanów jest sorpcja. Metoda ta odznacza się wysoką wydajnością, selektywnością, a także umożliwia odzyskanie związków zawierających jony fosforanowe.

Jednym z materiałów porowatych który może stanowić podstawę do opracowania wydajnych sorbentów jonów fosforanowych są uporządkowane węgle mezoporowate (OMC – ordered mesoporous carbon). W ich kanałach, cząsteczki adsorbowanych zanieczyszczeń łatwiej dyfundują niż przez kręte mezopory konwencjonalnie otrzymanych materiałów węglowych. Mezoporowate węgle mogą być syntezowane różnymi metodami, przy czym rozmiar porów jak i powierzchnia otrzymanych materiałów węglowych może być projektowana na etapie syntezy. Materiały węglowe mogą być łatwo modyfikowane, co umożliwia projektowanie sorbentów pod konkretne zastosowanie.

Węgłe mezoporowate otrzymano metodą twardego odwzorowania stosując w tym celu mezoporowatą krzemionkę KIT-6. Otrzymany materiał węglowy poddano dwuetapowej modyfikacji jonami żelaza. Otrzymano w ten sposób sorbenty węglowe zawierające różną zawartość żelaza.

Wyznaczono powierzchnię właściwą i rozmiar porów otrzymanego mezoporowatego węgla oraz węgla modyfikowanego żelazem. Wykonano badanie XRD oraz XPS w celu potwierdzenia mezoporowatej struktury oraz obecności żelaza na powierzchni sorbentu. Zbadano zdolności modyfikowanego żelazem węgla do usuwania jonów fosforanowych w środowisku wodnym.

Otrzymane mezoporowate węgle modyfikowane żelazem okazały się dobrymi sorbentami jonów fosforanowych(V). Obecność żelaza znacznie zwiększa dolności sorpcyjne otrzymanych preparatów.



Nowe fotosensybilizatory jako komponenty wieloskładnikowych panchromatycznych systemów fotoinicjujących dedykowanych do otrzymywania materiałów polimerowych za pomocą druku 3D

*Kacper Piskorz¹, Magdalena Jankowska¹, Katarzyna Starzak¹, Julita Nawrocik²,
Bartosz Orwat², Ireneusz Kownacki², Joanna Ortyl^{1,3,4}*

¹ Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Warszawska 24, 31-155 Kraków, Polska

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań, Polska

³ Photo HiTech Ltd., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska

⁴ Photo4Chem Ltd., Lea 114, 30-133 Kraków, Polska

e-mail: kpiskorz.p3@wp.pl, joanna.ortyl@photohitech.com

Fotopolimeryzacja od wielu dekad znajduje zastosowanie w wytwarzaniu wielu materiałów na skalę przemysłową takich jak: powłoki, kleje, kompozyty dentystyczne, tusze, płyty drukarskie oraz w dziedzinach techniki takich mikroelektronika, medycyna czy też inżynieria materiałowa. Kluczowym elementem tego rodzaju polimeryzacji jest fotoinicjator, którego spektrum absorpcji musi być dobrze dopasowane do wykorzystywanego źródła światła. Ze względu na obecne potrzeby związane z rozwojem inżynierii materiałowej i technik otrzymywania innowacyjnych materiałów takich jak druk 3D, które wykorzystują najczęściej światło z zakresu 405 nm do 450 nm konieczne opracowanie fotoinicjatorów lub też systemów fotoinicjujących, które charakteryzują się absorpcją w zakresie światła widzialnego [1].

Fotoinicjatory nie zawsze absorbują promieniowanie o odpowiednich długościach fal, oraz w wielu przypadkach pierwotna wydajność kwantowa inicjacji jest wyjątkowo niska. Ze względu na występowanie wspomnianych problemów oraz ograniczoną ilość fotoinicjatorów absorbujących światło z zakresu widzialnego, w systemach fotoinicjujących znajdują zastosowanie fotosensybilizatory, dzięki którym można zwiększyć zakres promieniowania absorbowanego przez dany system fotoinicjujący. Opracowanie wydajnych systemów fotoinicjujących wykazujących odpowiednią absorpcję światła jest przedmiotem intensywnych prac badawczych. Takie systemy są zwykle oparte na kombinacji barwników organicznych znanych jako fotosensybilizatory i różnych dodatków, które działają jako ko-inicjatory [2].

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań dla różnych układów fotoinicjujących, które absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w długofalowym zakresie widzialnym, sięgającym do 600 nm. Badania te obejmowały serię pomiarów mających na celu poznanie charakterystyki spektroskopowej. Dodatkowo, przeprowadzono analizy FT-IR w czasie rzeczywistym, aby zbadać kinetykę procesu fotopolimeryzacji i ocenić efektywność badanych systemów inicjujących. Przeprowadzono również badania aplikacyjne dotyczące wykorzystania analizowanych kompozycji w druku 3D.

Podziękowanie: Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN, Polska), OPUS LAP 20, tytuł: „Zaawansowane fotoutwardzalne nanokompozyty polimerowe otrzymywane z wykorzystaniem technologii szybkiego prototypowania 3D-VAT”, Grant nr 2020/39/I/ST5/03556

1. A. Bagheri, J. Ji, ACS Appl. Polym. Mater. 2019, 1, 4, 593–611
2. A. Sheehan, T. Mikulchyk, C.S.P. De Castro, S. Karuthedath, W. Althobaiti, M. Dvoracek, G. Sabad, H. J. Byrne, F. Laquai, I. Naydenova, M.A. Filatov, J. Mater. Chem. C, 2023, 11, 15084-15096



Ocena skuteczności metod higienizacji komunalnych osadów ściekowych w kontekście ich rolniczego wykorzystania z uwzględnieniem pozostałości farmaceutyków (NLPZ)

Sławomir Kaczmarek, Robert Wolski, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: slakac1@amu.edu.pl*

Współczesne realia wymuszają na nas coraz większe ukierunkowanie produkcji na zrównoważone wykorzystanie surowców, co sprzyja tworzeniu gospodarki o obiegu zamkniętym. W odpowiedzi na te potrzeby, powstające nowe technologie koncentrują się na coraz szerszym wykorzystaniu różnorodnych strumieni odpadów. Jednym z takich odpadów jest komunalny osad ściekowy, który powstaje w procesie oczyszczania ścieków i zawiera liczne składniki odżywcze cenne dla roślin uprawnych.

Wzrost produkcji w przemyśle farmaceutycznym oraz wysoka konsumpcja leków, a także ich potencjalnie silny i negatywny wpływ na środowisko, skłoniły naukowców do dogłębnego zbadania obecności tych substancji w różnych matrycach środowiskowych.

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), takie jak diklofenak, paracetamol, ibuprofen i naproksen, są najczęściej spotykanymi lekami w środowisku ze względu na ich powszechne stosowanie i dostępność. W szczególności diklofenak jest szeroko stosowany jako środek przeciwbólowy, antyartretyczny i przeciwreumatyczny dla ludzi i zwierząt, co uczyniło go jednym z głównych zanieczyszczeń farmakologicznych środowiska.

Diklofenak charakteryzuje się dużą trwałością i toksycznością, co stanowi dodatkowe wyzwanie w kontekście zarządzania odpadami i oczyszczania środowiska.

Zbadano dwie metody przetwarzania osadów ściekowych w celu redukcji zawartości farmaceutyków, w tym diklofenaku. Pierwsza metoda polega na zastosowaniu tlenku wapnia, który jest znany ze swoich właściwości alkalizujących i dezynfekujących. Druga metoda wykorzystuje tlenek magnezu w połączeniu z kwasem siarkowym, co ma na celu zwiększenie efektywności degradacji zanieczyszczeń farmaceutycznych. Dodatkowo, przeprowadzono analizę wpływu nadtlenodwusiarczynu(VI) potasu jako dodatkowego czynnika destrukcyjnego, który może zwiększyć skuteczność procesów oczyszczania.



Ocena skuteczności naturalnych i syntetycznych absorbentów wody w zastosowaniach rolniczych

Sławomir Kaczmarek, Robert Wolski, Robert Pietrzak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: slakac1@amu.edu.pl*

Hydrosfera, będąca składnikiem powłoki ziemskiej, składa się z wód powierzchniowych – oceanów, mórz, rzek, jezior, bagien – oraz z wód podziemnych zasilanych z opadów atmosferycznych i lodowców. Zasoby wody w znacznej części pokrywają Ziemię, ale w głównej części jest to woda słona, woda słodka stanowi tylko 2,5% zasobów.

Rolnictwo jest szczególnie wrażliwe na jej niedobór, spełnia ona kluczową rolę w uprawie żywności i utrzymania dobrostanu gleby.

Woda jest kluczowa dla wzrostu i rozwoju roślin. Nawadnianie umożliwia kontrolowanie dostępu roślin do wody, co jest szczególnie ważne w rejonach o niskich opadach atmosferycznych lub nieregularnych warunkach pogodowych.

Woda pomaga w zachowaniu odpowiedniej struktury gleby, umożliwiając formowanie agregatów glebowych. Dzięki temu gleba staje się bardziej przewiewna i łatwiej przepuszcza powietrze do korzeni roślin.

Przeciwdziałając skutkom deficytu wody stosuje się (szczególnie w ogrodnictwie) różne środki, które mają zatrzymać wodę w glebie by była ona dostępna dla roślin w jak najdłuższym okresie czasu. Stosowane środki naturalne i syntetyczne mają za zadanie związać wodę w sposób fizyczny bądź chemiczny tak by rośliny mogły jej używać w okresie suszy.

Przeprowadzono testy skuteczności działania: leonardytu, węgla organicznego powstałego ze spalania biomasy, współproduktu powstałego przy produkcji pieluch, zawierającego celulozę i polimer akrylowy oraz polimer akrylowy przeznaczony do zastosowań rolniczych. Przeprowadzone analizy wybranych absorberów, użytych w ilościach ekonomicznie akceptowalnych, wykazują ich nieadekwatną skuteczność w kontekście zaangażowania ekonomicznego. Jednakże, zastosowanie absorbentów naturalnych lub będących współproduktami umożliwia sformułowanie hipotezy o ich pozytywnym wpływie na środowisko.

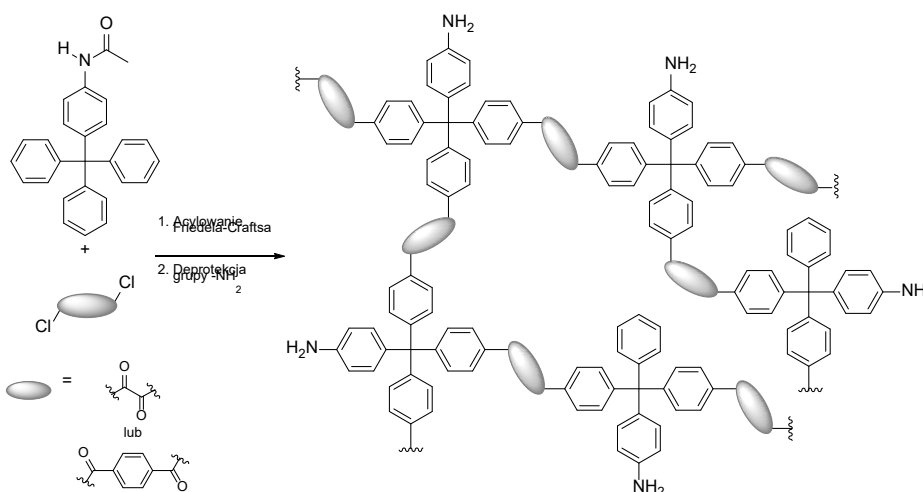


Wysoko usieciowane polimery organiczne na bazie 4-trityloaniliny jako zasadowe katalizatory heterogeniczne w kondensacji Knoevenagela

Katsiaryna Makouskaya, Justyna Walkowiak-Kulikowska

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.
e-mail: katerina.makowskaya@gmail.com.

Kondensacja Knoevenagela związku karbonylowego z aktywnym związkiem metylenowym jest kluczową reakcją w chemii organicznej, szeroko stosowaną w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym [1-3]. Proces ten umożliwia syntezę związków α,β -nienasyconych, które są cennymi półproduktami do produkcji barwników, aromatów i zapachów [4]. W ramach niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza wysoko usieciowanych polimerów organicznych (HCP-NH₂, z ang. *Hyper-Cross-linked Polymers*) [5] funkcjonalizowanych grupami aminowymi oraz ich zastosowanie jako heterogeniczne katalizatory zasadowe w kondensacji Knoevenagela.



Rys. 1. Schemat ogólny syntezy wysoko usieciowanych polimerów organicznych funkcjonalizowanych grupami aminowymi (HCP-NH₂) przy zastosowaniu chemii Friedela-Craftsa .

Polimery HCP-NH₂ otrzymywane są w reakcji acylowania Friedela-Craftsa *N*-acetylo-4-trityloaniliny z wybranymi chlorkami kwasów dikarboksyłowych przy użyciu chlorku glinu, jako katalizatora. Nowe HCP-NH₂ scharakteryzowano za pomocą dostępnych metod fizykochemicznych: FTIR, XPS, XRD, TGA, DSC, oraz analizy niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Aktywność katalityczna HCP-NH₂ przetestowano w reakcji kondensacji Knoevenagela na modelowym układzie benzaldehyd-malononitryl. Przedstawione zostaną również ocena stabilności oraz możliwości recyklingu katalizatorów HCP-NH₂. Nowe katalizatory HCP-NH₂ mogą stanowić konkurencję dla obecnie stosowanych katalizatorów, ze względu na ich wysoką aktywność, możliwość recyklingu oraz przyjazność dla środowiska.

Podziękowanie: Projekt realizowany w ramach programu Study@Research nr 134/34/UAM/0091 Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (ID-UB) UAM

1. M. Heravi, F. Janati, V. Zadsirjan, *Monatsh. Chem.*, 2020, 151, 439.
2. R. Khare, J. Pandey, S. Smriti et al., *Orient. J. Chem.*, 2019, 35, 423.
3. R. Tokala, D. Bora, N. Shankaraiyah, *ChemMedChem*, 2022, 17.
4. F. Bigi et al., *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 1033.
5. W. Song, Y. Zhang, C. Tran et al., *Prog. Polym. Sci.*, 2023, 142, 68.

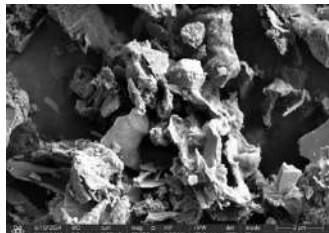


Otrzymywanie i badanie właściwości foto/elektrokatalizatorów na bazie grafitowego azotku węgla ($g-C_3N_4$)

Alicja Szymska-Szymanik, Xiao Zhang, Inna Ivashchenko, Beata Szreniawa, Karol Brydniak,
Katarzyna Matras-Postołek*

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej,
Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: k.matras@pk.edu.pl*

Wyzwaniem dla naukowców na całym świecie staje się opracowanie taniego, ekologicznego i wydajnego foto/elektrokatalizatora wspomagającego procesy pozyskiwania energii oraz degradacji zanieczyszczeń przy pomocy światła słonecznego. Procesy fotokatalityczne pozwalają na otrzymanie paliwa np. wodoru lub rozkład zanieczyszczeń. Podczas fotodegradacji związki o skomplikowanej strukturze rozkładane są do związków o budowie prostszej, które w kolejnym etapie mogą być mineralizowane do dwutlenku węgla i wody. W ostatnich latach uwagę naukowców przykuły materiały na bazie grafitowego azotku węgla ($g-C_3N_4$), z uwagi na neutralny dla środowiska skład chemiczny oraz dużą stabilność. Materiał ten zdolny jest do absorpcji promieniowania z zakresu promieniowania ultrafioletowego i światła widzialnego do 460 nm. Polimerowy materiał dzięki wąskiej przerwie energetycznej (2,7 eV) cechuje się większą zdolnością do wykorzystania światła słonecznego niż szeroko stosowany TiO_2 (3,2 eV). Niestety materiał ten posiada pewne wady takie jak: niska powierzchnia właściwa (ok. 10 m^2/g) oraz małe miejsca aktywne dla (foto) reakcji międzyfazowych, a także niską szybkość reakcji powierzchniowych. Z uwagi na istniejące ograniczenia stała praca nad tymi materiałami dostarcza coraz więcej możliwości konstruowania wydajnych fotokatalizatorów [1,2].



Rys. 1. Obraz SEM fotokatalizatora opartego na $g-C_3N_4$.

Przeprowadzone badania skupiały się na opisanu szybkiej metody syntezy wysokowydajnych materiałów. Zwiększono wydajności katalizatorów wprowadzając atomy metali oraz niemetalu do półprzewodnika $g-C_3N_4$. Charakterystyka otrzymanych materiałów potwierdziła wyjątkowo silne zdolności do degradacji zanieczyszczeń, co więcej możliwe jest wykorzystywanie tych materiałów do produkcji wodoru.

Badania zrealizowane w ramach projektu nr 2021/43/P/ST5/01729 współfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz programu ramowego Unii Europejskiej w zakresie badań naukowych i innowacji Horyzont 2020 na podstawie umowy nr 945339 w ramach działań „Marie Skłodowska-Curie” Tytuł projektu: „Heterostruktury kompozytowe z $g-C_3N_4$ i klastrów metali szlachetnych jako katalizatory w procesach foto- i elektrochemicznych napędzanych światłem słonecznym”.

1. J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, Appl Surf Sci. 2017, 319,72-123
2. Y. Zhang, T. Mori, J. Ye, and M. Antonietti, J Am Chem Soc, 2010, 132, 6294–6295



Zaawansowane metody syntezy funkcjonalizowanych poliolefin jako materiałów przyszłości

Wojciech Szot^{1,2*}, Mateusz Malus^{1,2}, Miloud Bouyahyi², Lidia Jasińska-Walc^{1,2}, Rob Duchateau^{2,3}

¹Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska

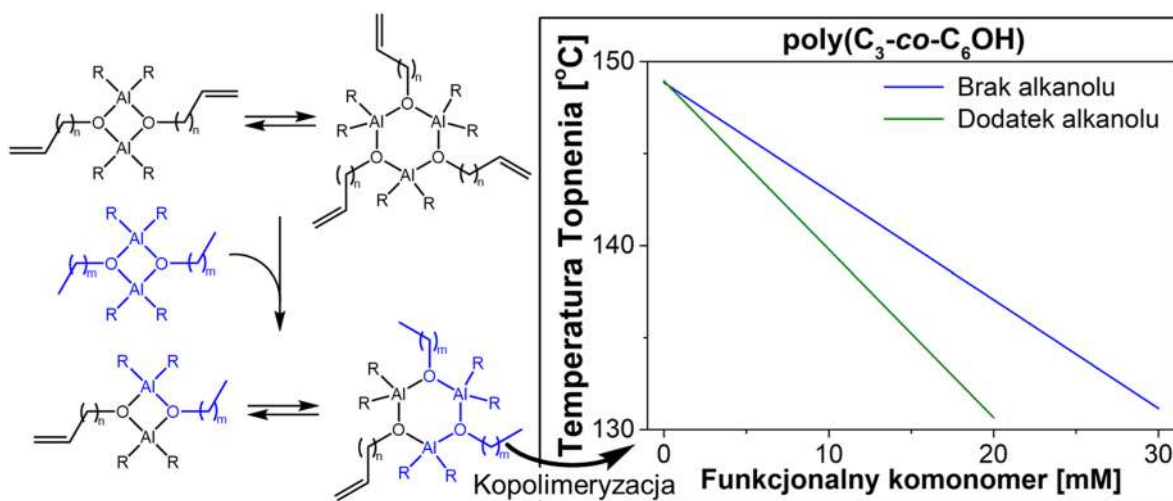
²SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, 6160 RD Geleen, The Netherlands

³Department of Chemical Engineering, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen,
The Netherlands

e-mail: *wojciech.szot@pg.edu.pl

Poliolefiny należą do grupy najczęściej stosowanych polimerów, jednak ich szersze wykorzystanie jest ograniczone przez niską kompatybilność z innymi polimerami oraz słabą adhezję do polarnych podłoży. [1,2] Funkcjonalizacja poliolefin pozwala na zniwelowanie opisanych wad. Do zastosowań wymagających dobrze zdefiniowanych funkcjonalizowanych poliolefin z równomiernie rozmieszczonymi grupami polarnymi wzdłuż łańcucha polimeru, najskuteczniejszą metodą syntezy jest kopolimeryzacja α -olefin z funkcjonalizowanymi komonomerami. [3] Niemniej jednak, interakcje między centrum aktywnymi katalizatora a funkcjonalnymi komonomerami wymagają blokowania grup funkcyjnych celem ograniczenia ich negatywnego wpływu na aktywność katalizatora. [4]

Wraz ze wzrostem potencjału rynkowego funkcjonalizowanych poliolefin, pojawia się kluczowe pytanie: czy te materiały mogą być produkowane w opłacalnym komercyjnie procesie? W niniejszej pracy zaprezentowano szereg wyzwań, które ograniczają zwiększanie skali procesu katalizacyjnej produkcji funkcjonalizowanych poliolefin do skali przemysłowej. Szczególny nacisk będzie położony na stabilność termiczną oraz nuklearność funkcjonalizowanych komonomerów osłoniętych trialkiloaluminium. Ponadto, zostaną zaprezentowane teoretyczne modele pozwalające na optymalizację procesu syntezy funkcjonalizowanych poliolefin.



Rys. 1. Wpływ obecności alkanolu na inkorporację funkcjonalnego komonomeru podczas syntezy funkcjonalizowanych poliolefin.

1. Pathak, V.M., Navneet. Bioresour. Bioprocess. 2017, 17, 1.
2. Chung, T. C. M., Macromolecules. 2013, 46, 6671.
3. Franssaen, N. M. G., Reek, J. N. H., de Bruin, B. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 5809.
4. Dong, J. Hu, Y. Coord. Chem. Rev. 2006, 250, 47.



Indukcja spolaryzowanej kołowo luminescencji w matrycy mezogenicznej

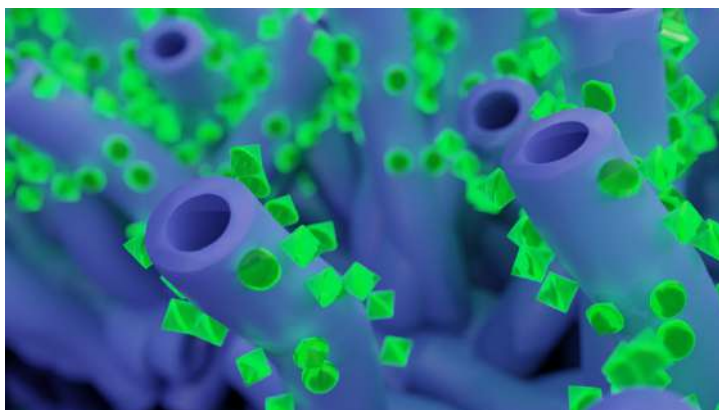
Mateusz Pawlak¹, Wiktor Lewandowski¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
e-mail: mr.pawlak@chem.uw.edu.pl.

Zjawisko spolaryzowanej kołowo luminescencji (ang. *circularly polarised luminescence* - CPL) polega na emisji światła z nadmiarem jednej z polaryzacji kołowych. Jest ono wykorzystywane m.in. w optoelektronice, czujnikach oraz układach fotonicznych. Niestety, zastosowanie związków organicznych jako źródeł spolaryzowanego kołowo światła jest ograniczone przez fundamentalne prawa opisujące oddziaływanie lekkich molekuł falami elektromagnetycznymi. W ostatnich latach wysiłki dużej części naukowców koncentrują się na poszukiwaniu chiralnych materiałów w fazie stałej. Mimo, że to podejście wprowadza trudności z badaniem właściwości optycznych z powodu możliwości pojawienia się wielu źródeł fałszywych sygnałów CPL (dwójłomność, dichroizm liniowy, chiralne rozpraszanie światła [1]), to pozwala również na znaczące zwiększenie dyssymetrii emitowanego światła.

Prezentujemy metodę pozwalającą na indukcję CPL w achiralnych fluorescencyjnych barwnikach organicznych za pomocą chiralnej, ciekłokrystalicznej matrycy. Matryca ta w czasie krystalizacji formuje homochiralne domeny o rozmiarach sięgających 1x1 cm². W każdej z domen mezogen porządkuje się w nanorurki skręcone w jednym kierunku. Wykorzystując zaproponowane podejście, udało nam się otrzymać materiały w formie cienkich filmów, których współczynnik dyssymetrii emisji sięga 0.3, a więc o ponad 2 rzędy wielkości więcej niż typowe wartości uzyskiwane dla związków organicznych. Ponadto, przeprowadziliśmy szereg eksperymentów, których celem było wykluczenie wszystkich powszechnie obserwowanych przyczyn pojawiania fałszywych sygnałów w widmach CPL ciał stałych.

Odkrycia te otwierają możliwość dalszego rozwijania wydajnych, czysto organicznych materiałów wykazujących spolaryzowaną kołowo luminescencję. Podejście to jest komplementarne do istniejących metod indukowania dichroizmu kołowego w mezogenicznych matrycach [2,3].



1. G. Albano, et al., *Chemical Reviews*, 120, 10145–10243 (2020)
2. A. Jędrych, M. Pawlak, et al., *ACS Nano*, 17, 6, 5548–5560 (2023).
3. M. Pawlak, et al., *Chemical Communications*, 58, 7364-736712 (2022).



Synteza oraz analiza właściwości termicznych oligourethanów o zdefiniowanej sekwencji monomerycznej

Weronika Forysiak¹, Agnieszka Lizak¹, Łukasz John¹, Róża Szweda²

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
e-mail: veronika.forysiak@uwr.edu.pl

Naturalne biopolimery, np. białka, mogą samoorganizować się w złożone struktury i tworzyć różne motywy, o czym decyduje ich pierwszorzędowa struktura. Co więcej, kolejność monomerów – aminokwasów, ma znaczący wpływ na właściwości i funkcje białek. Jednym z bardzo interesujących podejść do regulacji właściwości polimerów jest kontrola sekwencji monomerów w łańcuchach makrocząsteczek. Nie wiadomo jednak w jakim stopniu możemy kontrolować właściwości syntetycznych makrocząsteczek, modulując ich sekwencję i stereochemię. W ostatnim czasie naukowcy opracowali metody syntezy makrocząsteczek o jednorodnej strukturze i precyzyjnie określonej sekwencji monomerycznej [1, 2]. Są to głównie metody oparte na syntezie iteracyjnej na stałym nośniku [2] lub w roztworze [3, 4], niestety obie metody mają swoje ograniczenia.

W niniejszych badaniach opracowano zoptymalizowany protokół skalowalnej syntezy w roztworze oligourethanów o zdefiniowanej sekwencji monomerycznej, dzięki czemu otrzymano z dobrą wydajnością materiały charakteryzujące się wysoką czystością. Zsyntetyzowane makrocząsteczki wykorzystano jako modele do badania wpływu sekwencji i stereokontroli na właściwości termiczne oligourethanów zbudowanych z czterech oraz ośmiu monomerów. Odkryto, że modyfikacja struktury oligokarbaminianów, np. sekwencji czy położenia stereocentrów, w znaczący sposób wpływa na właściwości termiczne modelowych oligomerów. Wykazano, że wprowadzenie chiralności poprzez izomerię konstytucyjną może być skutecznie wykorzystane do programowania właściwości termicznych polimerów, które stanowią istotne parametry w zastosowaniach materiałowych. Co więcej, struktura monomerów i ich ułożenie w makrocząsteczkach również wpływają na degradację termiczną i decydują o powstających w jej trakcie produktach.

Podziękowanie: Autorzy serdecznie dziękują Narodowemu Centrum Nauki (2021/42/E/ST4/00010 oraz 2018/31/D/ST5/01365) oraz Centrum Łukasiewicz grant PolyProbe: 4/Ł-PORT/CŁ/2021 za wsparcie finansowe.

1. E. Laurent, R. Szweda, J.F. Lutz, *Macromol. Mater. Eng.*, 2022, (eds N. Hadjichristidis, Y. Gnanou, K. Matyjaszewski and M. Muthukumar)
2. J.-F. Lutz, M. Ouchi, D. R. Liu, M. Sawamoto, *Science*, 2013, 341, 1238149-1238149
3. W. Forysiak, S. Kozub, Ł. John, R. Szweda, *Polym. Chem.*, 2022, 13, 2980-2987
4. W. Forysiak, A. Lizak, R. Szweda, *ChemPhysChem*, 2024, e202400366



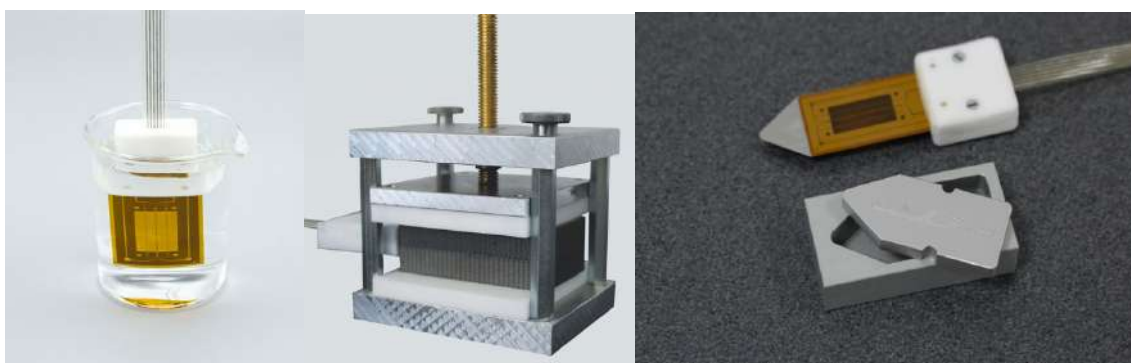
Badanie przewodności cieplnej gipsu z dodatkiem fusów kawy metodą THB

Andżelika Krupińska¹, Marek Ochowiak¹, Róża Tomikowska², Rafał Tomikowski²,
Andrzej Tomikowski², Sylwia Włodarczak¹

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej, Zakład
Inżynierii I Aparatury Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 965 Poznań

² R&D Laboratory HAAS sp. z o.o., Daleka 13, 60-124 Poznań, haas@haas.com.pl

Dodatek fusów kawy do gipsu jest ciekawym przykładem innowacyjnego podejścia do utylizacji odpadów. Wykorzystanie fusów kawy, które są powszechnie uważane za odpad, jako dodatku do gipsu może przynieść liczne korzyści środowiskowe i ekonomiczne. Integrowanie odpadów organicznych, takich jak fusy kawy, w procesach produkcyjnych wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. Dodatek fusów kawy do gipsu może wpływać na jego właściwości mechaniczne i fizyczne. Fusy kawy mogą działać jako naturalny wypełniacz, który zmienia strukturę gipsu, potencjalnie poprawiając jego izolacyjność termiczną. Pomiary przeprowadzono na analizatorze przewodności cieplnej THB Linseis HAAS.



Rys. 1. Układ pomiarowy do badań przewodności cieplnej – Transient Hot Bridge THB Linseis HAAS, sondy pomiarowe z układem czujników, zestaw pomiarowy do badań past i cieczy.

Wnioski z przeprowadzonych badań: 1. Dodatek kawy do gipsu (materiału budowlanego) zmniejsza wartość przewodności cieplnej. 2. Zwiększenie udziału kawy w materiale budowlanym zmniejsza wartość przewodności cieplnej, jednocześnie zmniejsza jego wytrzymałość (materiał staje się bardziej kruchy). 3. Pasta miedziana nie wpływa znacząco na wartość przewodności cieplnej w układzie.

1. R. Tomikowska, Analiza termiczna - rozszerzenia funkcjonalności, Poster - Materiały Konferencyjne, X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia - nauka i przemysł”



Metoda chemicznego przetwarzania produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego.

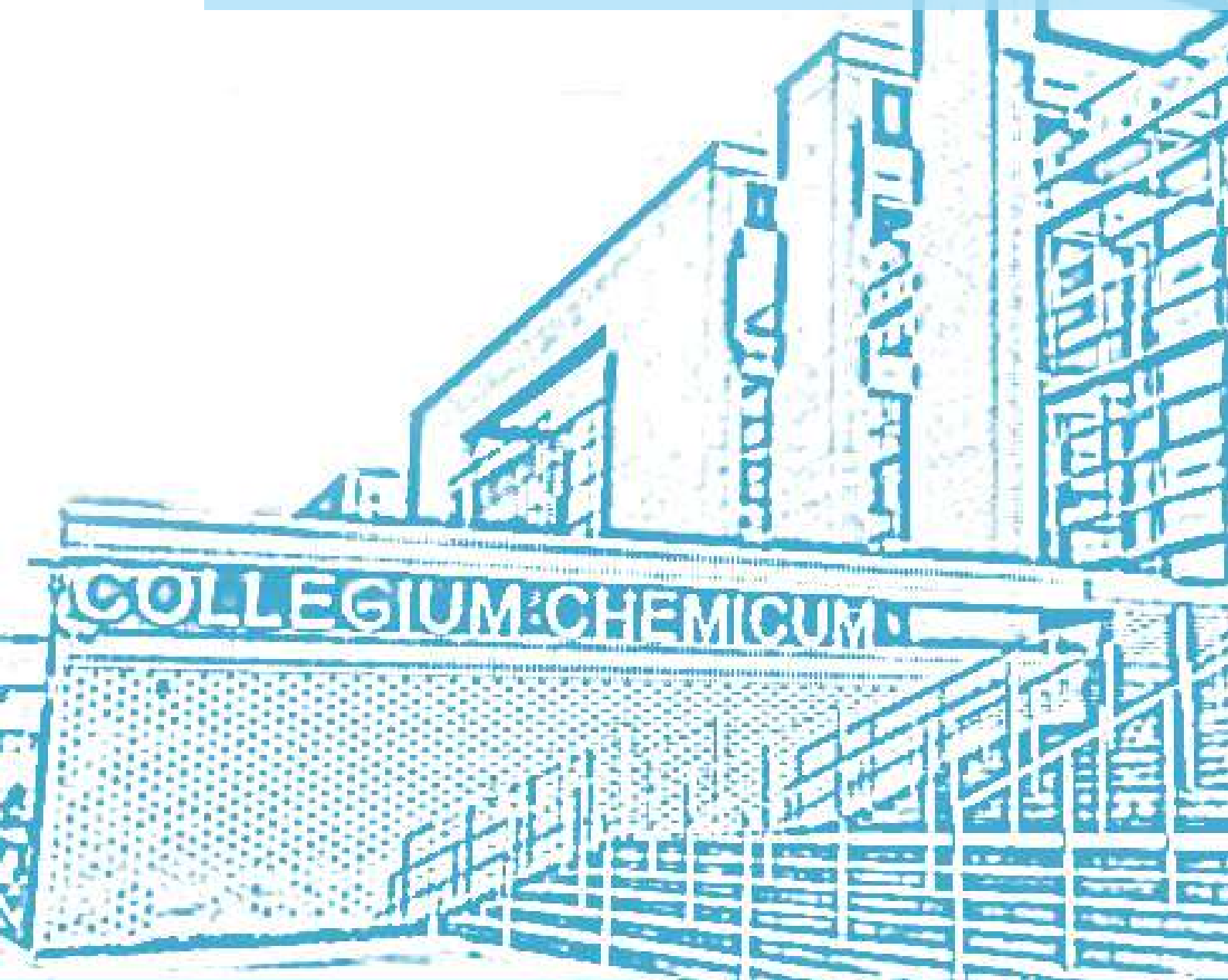
Sławomir Kaczmarek

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań,
e-mail: slakac1@amu.edu.pl*

Marnowanie żywności jest problemem na skalę ogólnoswiatową, wg Organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO) na świecie marnuje się ok 1/3 żywności. Jednocześnie dążenie do osiągnięcia w pełni gospodarki obiegu zamkniętego celowym jest takie przetworzenie żywności nie nadającej się do spożycia, by stanowiła ona znaczący wkład w odtworzenie zasobów organicznych gleby i zmniejszyła zapotrzebowanie na nawozy mineralne. Przedstawiona metoda chemicznego przetworzenia produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, umożliwi osiągnięcie tych celów a jednocześnie dzięki specyficze przeprowadzanej reakcji doprowadza do destrukcji „nowych” zanieczyszczeń (pozostałości leków, środków ochrony roślin, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) nie ujętych dotychczas w regulacjach prawnych. Produkty pochodzenia zwierzęcego pochodzące z branży gastronomicznej, które są przetwarzane na produkty rolnicze, ze względu na swój skład zawierający w głównej mierze produkty spożywcze podlegające restrykcyjnym przepisom sanitarnym, ze względu na swój skład są bezpiecznym surowcem uzupełniającym nawozy mineralno-organiczne. Przedstawiona metoda przetwarzania oparta na reakcji tlenku magnezu i kwasu siarkowego z wytworzeniem siedmiowodnego siarczynu magnezu, będącego istniejącym na rynku nawozem, umożliwia wprowadzenie do gleby dużej ilości substancji organicznej wpływającej pozytywnie na retencję wody oraz dostarczającej wielu mikroskładników biorących udział w procesach mikrobiologicznych. Branża gastronomiczna jako źródło surowców do rynku agro, może stanowić ważny element gospodarki obiegu zamkniętego. Dzięki różnym metodą przetwarzania odpady powstające przy produkcji żywności mogą być ważną składową branży nawozowej.

Sekcja 08

Elektrochemia i elektroanaliza





Reaktywność elektrokatalityczna układów opartych na kompleksach cyjankowych metali przejściowych i układach biologicznych wobec redukcji tlenu w środowisku zasadowym

Barbara Zakrzewska, Krzysztof Miecznikowski,

*Afiliacja: Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. L. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: kmiecz@chem.uw.edu.pl*

Reakcja redukcji tlenu (ORR) jest jedną z kluczowych reakcji katalitycznych dla ogniw paliwowych, ogniw biopaliwowych czy baterii powietrznych. Ze względu na złożony 4-elektronowy proces katalityczny, kinetyka reakcji redukcji tlenu zachodzi powoli i jest procesem limitującym pracę całego ogniwa. Katalizatory z grupy platynowców są uważane za najbardziej aktywne katalizatory wobec redukcji tlenu. Jednak ich cena i zasoby są głównymi problemami do ich pełnego zastosowania w ogniwach paliwowych. W związku z tym obecne badania w tym obszarze koncentrują się przede wszystkim na opracowaniu alternatywnych katalizatorów zawierających metale nieszlachetne oraz minimalizacji ilości stosowanej platyny.

Przedmiotem naszych zainteresowań są nanostrukturalne układy katalityczne oparte na zredukowanym tlenku grafenu lub nanorurkach funkcjonalizowanych grupami karboksylowym jako nośnikach centrów katalitycznych otrzymanych przez obróbkę termiczną analogów błękitu pruskiego zawierających różne metale przejściowe (np. Co, Ni, Ag, Au, Cu, Mn). Ponadto, w celu ograniczenia ilości generowanego niepożądanego produktu pośredniego (jonu nadtlenkowego) podczas redukcji tlenu zaproponowaliśmy wykorzystanie układu biologicznego enzymu – katalazę jako współkatalizatora. Zaproponowane katalizatory zostały poddane badaniom strukturalnym (HR-SEM, HR-TEM, XRD, XRF) w celu określenia ich struktury jak i składu, jak również zostały podane badaniom diagnostycznym z wykorzystaniem wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem w celu określenia ilości wytwarzanego agresywnego nadtlenu wodoru podczas procesu redukcji tlenu w środowisku zasadowym (0.1 M KOH, jak również buforu fosforanowego o pH=12). Aktywności katalityczna zaproponowanych materiałów elektrokatalitycznych została porównana z komercyjnie dostępnym katalizatorem w postaci nanocząstek Pt/C (20% wag.) jako katalizatorem odniesienia.

Podziękowania: Badania były finansowane z projektu Narodowego Centrum Nauki projekt 2015/19/B/ST4/03758



Highly specific catalytic systems for low-temperature electroreduction of inert inorganic molecules: oxygen, carbon dioxide and nitrogen

Paweł J. Kulesza, Iwona A. Rutkowska

Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland
e-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

There has been growing interest in environmentally friendly alternative energy sources and methods of formation of fuels and utility chemicals. In this respect, low-temperature electrochemical approaches comprising modern fuel cell technology and electrolytic methods, including conventional and visible-light-induced photoelectrochemical systems, seem to be very promising. With reference to hydrogen-oxygen fuel cells, special attention has been paid to the development of both noble-metal-free and low-platinum-content electrocatalytic materials for efficient oxygen reduction with the ultimate goal of lowering the formation of undesirable H_2O_2 intermediate. The progress in this subject is greatly hindered by the high cost and scarcity of state-of-the-art platinum-based materials, which are regarded as the most effective cathode catalysts. An important strategy addressed here is the hybridization, activation, and stabilization of carbon-supported low-content Pt-catalysts by functionalization with certain nanostructured or substoichiometric metal oxides (e.g., CeO_x or $\text{H}_x\text{WO}_{3-y}$), both in simple or mixed forms. Among important issues are not only the improvement of the catalysts performance and ability to decompose undesirable hydrogen peroxide intermediate but also the need to increase their stability.

Regarding the continuously rising levels of atmospheric carbon dioxide, the development of advanced technologies permitting CO_2 utilization (reduction) is highly desirable. In principle, conventional electrocatalytic and visible-light-induced photoelectrochemical approaches are well-suited for reducing carbon dioxide and, possibly, generating carbon-based fuels or chemicals. But electroreduction of CO_2 requires large over-potentials and suffers from the competitive hydrogen evolution. To overcome the problems, highly specific and selective catalysts would be required to drive effective conversion (reduction) of carbon dioxide (and water) into fuels, syn-gas, or utility chemicals. Having in mind our recent electrocatalytic results with copper-substituted polytungstates (or polyoxometallate-network-stabilized Cu oxo assemblies) and regarding successful utilization of the Cu-intercalated WO_3 nanowires for both electrochemical and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide in near-neutral media, we have pursued research along this line and proposed a hybrid catalytic system composed of copper sites immobilized in tungsten(VI) oxide nanostructures exhibiting improved high selectivity toward CO_2 -reduction relative to the competitive hydrogen evolution in acidic medium ($0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$).

The formation of ammonia is one of the most important chemical synthetic processes. Under industrial conditions, ammonia has primarily been synthesized from nitrogen and hydrogen via the Haber-Bosch process, which requires pressurizing and heating despite the utilization of catalysts. Consequently, developing a low-temperature synthetic methodology is tempting for both practical and fundamental reasons. An ultimate goal for electrochemistry is to generate NH_3 from N_2 at temperatures lower than 100°C , atmospheric pressure, and using a new generation of catalysts. Currently, most electrochemical approaches to drive N_2 -fixation suffer from slow kinetics due to the difficulty of achieving the appropriate adsorption and activation of the dinitrogen molecule, leading to cleavage of the strong triple $\text{N}\equiv\text{N}$ bond. Our recent studies clearly demonstrate that coordinatively stabilized iron catalytic sites, e.g., iron-centered heme-type porphyrins or iron phosphide, FeP , Fe_2P , and Fe_3P phases, have been found to act as efficient catalysts for the formation of NH_3 in alkaline and semi-neutral media. For comparison, electrocatalytic properties of iron phosphides toward reduction of nitrates will also be addressed.



SnS_x jako materiał elektrodowy w akumulatorze potasowo-jonowym: teoria a praktyka

Andrzej P. Nowak^{1,2*}, Anna Rokicińska³, Zhilong Wang^{4,5}, Marta Prześniak-Welenc^{2,6}, Zuzanna Zarach¹, Kehao Tao^{4,5}, Daria Roda¹, Mariusz Szkoda^{1,2}, Konrad Trzciniński^{1,2}, Jinjin Li⁴, Piotr Kuśtrowski³

¹Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland
e-mail: andnowak@pg.edu.pl

²Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

³Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, Kraków 30-387, Poland

⁴National Key Laboratory of Advanced Micro and Nano Manufacture Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China

⁵Department of Micro/Nano Electronics, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China

⁶Institute of Nanotechnology and Materials Engineering, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Baterie litowo-jonowe (LIB) to najbardziej powszechne magazyny energii stosowane na świecie [1]. Niemniej niewielka ilość litu w skorupie ziemskiej (0,0017% wag.) oraz wzrost cen związków litu stawia pod znakiem zapytania dostępność tego pierwiastka w perspektywie długoterminowej. Stąd też posyduje się prowadzi się badania nad magazynami energii, w których jony litu zostałyby zastąpione innymi metalami z grupy pierwszej, jak np. akumulatory sodowo-jonowe (SIB) [2] lub akumulatory potasowo-jonowe (PIB) [3]. Niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z LIB, NIB lub KIB, wybór komponentów akumulatora, tj. materiału katodowego, materiału anodowego, elektrolitu i separatora, odgrywa kluczową rolę w działaniu akumulatora.

Cyna i jej pochodne cieszą się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem ze względu na swoje unikalne właściwości elektroniczne, optyczne i elektrochemiczne, co czyni je obiecującymi kandydatami do różnych zastosowań, w tym do urządzeń magazynujących energię. Wśród związków cyny na szczególną uwagę zasługują siarczki (SnS_x, x=1,2), jako potencjalny materiał anodowy w ogniwach niewodnych, ze względu na ich warstwową strukturę i wysoką wydajność w systemach do magazynowania energii [4,5].

Synteza oraz charakterystyka materiału elektrodowego na bazie SnS_x zamkniętego w matrycy węglowej zostanie zaprezentowana. Otrzymane wyniki elektrochemiczne zostaną zweryfikowane z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości potwierdzając lub negując zgodność wyników teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Politechnice Gdańskiej w ramach projektu Technetium (36/1/2024/IDUB/III.4c/Tc) za wsparcie finansowe.

1. A. Abacki, Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405
1. IEA, Renewables 2021, Int. Energy Agency Publ. Int. 2021 167.
2. C. Wang, C. Yang, Z. Zheng, Adv. Sci. 2022, 9, 2105213.
3. M. Mojtaba, Q. Abbas, M.R.C. Hunt, A. Galeyeva, R. Raza, Smart Mater. 2022, 2, 135–147.
4. X. Wei, C.C. Lin, C. Wu, N. Qaiser, Y. Cai, A.Y. Lu, K. Qi, J.H. Fu, Y.H. Chiang, Z. Yang, L. Ding, O.S. Ali, W. Xu, W. Zhang, M. Ben Hassine, J. Kong, H.Y. Chen, V. Tung, Nat. Commun. 2022, 13, 6006-6017.
5. J. Liu, X. Yu, J. Bao, C.F. Sun, Y. Li, J. Phys. Chem. Solids 2021, 15, 833-838.



Odkrywanie potencjału kowalencyjnych sieci organicznych (COF) w aspekcie magazynowania energii elektrycznej

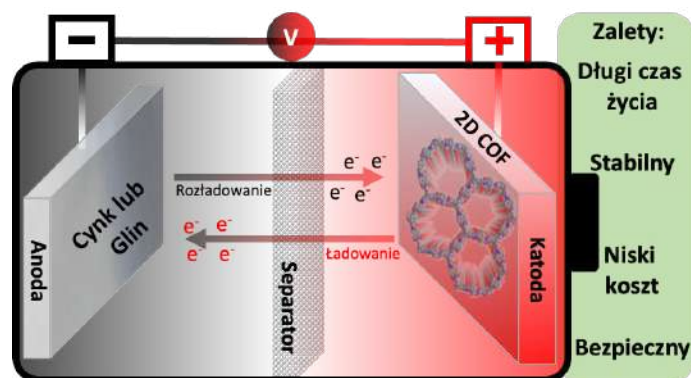
Dawid Pakulski,¹ Veronica Montes-Garcia,² Cataldo Valentini,¹ Haijun Peng,²
Artur Ciesielski^{1,2}

¹Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań

²Université de Strasbourg, CNRS, ISIS 8 allée Gaspard Monge, 67073 Strasbourg, Francja
e-mail: dawid.pakulski@amu.edu.pl

Nieuniknione przejście z paliw kopalnych na odnawialne źródła energii, wraz z rosnącym globalnym zapotrzebowaniem na energię, wywołało poszukiwania nowych i efektywnych systemów magazynowania energii (ESS), które mogą wspierać tę transformację i zapewniać energię w sposób ciągły. W tym celu technologie elektrochemicznego magazynowania energii, a w szczególności akumulatory wielokrotnego ładowania oraz superkondensatory (SC), mają ogromny potencjał do przełomów technologicznych w dziedzinie energii. Od momentu ich pierwszej komercjalizacji przez firmę Sony w 1991 roku, akumulatory litowo-jonowe (LIB) zdominowały rynek elektroniki przenośnej. Jednakże, ograniczone i nierównomierne rozmieszczenie rezerw litu na świecie zostało niedawno uznane przez EU Monitor, który po raz pierwszy w 2020 i ponownie w 2024 roku zidentyfikował lit jako krytyczny surowiec (CRM), co zainspirowało rozwój nowych ESS opartych m.in. na jonach glinu (Al^{3+}) i cynku (Zn^{2+}).

Właściwy wybór, projektowanie i modyfikacja redoks aktywnych kowalencyjnych sieci organicznych (COF) jest kluczowa do uzyskania nowych, efektywnych i wysoko wydajnych materiałów sprzężonych z zaprojektowanymi właściwościami magazynowania energii, które mogą być stosowane jako elektrody w akumulatorach glinowych i cynkowych wielokrotnego użytku. Chociaż konstruowanie nowych redoks-aktywnych COF-ów jest nadal konieczne do rozszerzenia rodziny materiałów porowatych, eksploracja ich zastosowań jest istotna dla pchnięcia badań w kierunku praktycznego użycia. Warto zauważyć, że elektrody oparte na COF-ach nie zawierają metali i tym samym wykazują korzyści ekologiczne i ekonomiczne, takie jak niska toksyczność, zrównoważony rozwój i łatwość przetwarzania, jak pokazano na poniższym rysunku.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie koncepcji projektu.

Podziękowanie: Przedstawione wyniki badań zostały zrealizowane w ramach prowadzonego projektu SONATA (nr. 2022/47/D/ST5/00261) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

1. A. Ponrouch; J. Bitenc; R. Dominko; N. Lindahl; P. Johansson; M. Palacin; Multivalent rechargeable batteries, *Energy Storage Mater.* 20, 2019. 253-262
2. K. L. Ng, B. Amrithraj, G. Azimi; *Joule* 6, 2022, 134–170.



Materiały elektrodowe na bazie diamentu domieszkowanego borem do zastosowań w elektroanalizie

Mariola Brycht

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź;
e-mail: mariola.brycht@chemia.uni.lodz.pl*

Diament domieszkowany borem (BDD) jest znany jako materiał elektrodowy o wyjątkowych właściwościach, takich jak szeroki zakres potencjałów, niski i stabilny prąd tła, odporność chemiczna i biokompatybilność¹. Dzięki tym cechom, materiały na bazie BDD znajdują szerokie zastosowanie w elektroanalizie różnych związków organicznych¹. W celu dalszej poprawy wyjątkowych właściwości materiałów na bazie BDD i ich wydajności elektroanalitycznej, proponuje się zwiększenie powierzchni efektywnej poprzez tworzenie nanostrukturalnych materiałów na bazie BDD, które wykazują lepszą zdolność detekcji niż konwencjonalne planarne BDD^{5,6}.

Podczas wykładu zostaną omówione czynniki wpływające na właściwości i wydajność elektrochemiczną materiałów elektrodowych opartych na BDD, takie jak technika i warunki osadzania BDD z fazy gazowej, morfologia powierzchni, zawartość boru i węgla sp² oraz obecność powierzchniowych grup funkcyjnych. Przedstawione zostaną także przykłady zastosowania cienkich warstw BDD w budowie czujników elektrochemicznych oraz czułych i skutecznych metod oznaczania związków organicznych o znaczeniu biologicznym, takich jak leki¹, pestycydy^{3,4} oraz neuroprzekazniki^{5,6}.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach grantu International Mobility of Researchers at Charles University (CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_027/0008495), grantu IDUB UŁ (B2211101000089.07) oraz grantu Wspólne projekty badawcze NAWA pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Słowacją 2023 (BPN/BSK/2023/1/00010/U/0001).

1. S. Baluchová, A. Daňhel, H. Dejmková, V. Ostatná, M. Fojta, K. Schwarzová-Pecková, *Anal. Chim. Acta* 1077 (2019) 30-66.
2. M. Brycht, K. Kaczmarek, B. Uslu, S.A. Ozkan, S. Skrzypek, *Diam. Relat. Mater.* 68 (2016) 13-22.
3. M. Brycht, P. Lochyński, J. Barek, S. Skrzypek, K. Kuczewski, K. Schwarzová-Pecková, *J. Electroanal. Chem.* 771 (2016) 1-9.
4. M. Brycht, S. Skrzypek, V. Mirceski, *Anal. Chim. Acta* 1249 (2023) 340936.
5. M. Brycht, S. Baluchová, A. Taylor, V. Mortet, S. Sedláková, L. Klimša, J. Kopeček, K. Schwarzová-Pecková, *Bioelectrochemistry* 137 (2021) 107646.
6. S. Baluchová, M. Brycht, A. Taylor, V. Mortet, J. Krůšek, I. Dittert, S. Sedláková, L. Klimša, J. Kopeček, K. Schwarzová-Pecková, *Anal. Chim. Acta* 1182 (2021) 338949.



Aminy biogenne w żywności. Oznaczanie tyraminy - sensoryczna weryfikacja jakości produktów żywnościowych

Jolanta Kochana, Joanna Kozak, Maria Madej

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: jolanta.kochana@uj.edu.pl

Wraz ze wzrostem świadomości społeczeństwa, konsumenci coraz częściej zwracają uwagę na bezpieczeństwo i jakość spożywanych produktów. Jednym ze wskaźników świeżości żywności jest zawartość amin biogennych.

Aminy biogenne (AB) są małowcząsteczkowymi związkami azotowymi, występującymi w komórkach zwierzęcych, roślinnych oraz bakteryjnych. Związki te mogą być wytwarzane w organizmach, ulegać degradacji w wyniku normalnej aktywności metabolicznej, mogą także być dostarczane wraz z pożywieniem [1]. AB występują we wszystkich produktach żywnościowych zawierających białko. Ich zawartość w żywności może wzrastać w związku z aktywnością metaboliczną mikroorganizmów. Z tego powodu wysoka zawartość amin biogennych charakteryzuje produkty fermentowane, długo dojrzewające i zanieczyszczone mikroorganizmami. W przypadku żywności niefermentowanej oraz nie przechowywanej w specjalnych warunkach w celu dojrzewania, wzrost zawartości amin powyżej naturalnego poziomu, będący skutkiem działania mikroorganizmów, jest uważany za wyznacznik psucia się żywności.

Tyramina (4-hydroksyfenyloetyloamina) to aromatyczna pierwszorzędowa amina biogenna wytwarzana w organizmach żywych poprzez dekarboksylację tyrozyny lub fenyloalaniny. W organizmie ludzkim jest ona katabolizowana z udziałem enzymu oksydazy monoaminowej (MAO) [2]. Spożywanie pokarmu bogatego w tyraminę przez pacjentów leczonych inhibitorami MAO lub niektórymi antydepresantami, prowadzi do kumulacji tyraminy w organizmie i może wywołać tak zwany "cheese effect" (nazwa związana z wysoką zawartością amin biogennych w serach). Wysoki poziom tyraminy w organizmie pobudza układ adrenergiczny, powodując wyrzut bardzo dużej ilości adrenaliny i noradrenaliny. Może to skutkować gwałtownym wzrostem ciśnienia tętniczego, bólem głowy, migreną, zaburzeniami widzenia, spowolnieniem psychoruchowym, wymiotami, niepokojem i lękiem, dreszczami, nadmiernym poceniem się, w skrajnych przypadkach nawet niewydolnością i zawałem serca, udarem mózgu lub śpiączką. Przytoczone powyżej fakty niezbicie dowodzą, iż kontrolowanie zawartości tyraminy w produktach spożywczych jest pożądane nie tylko ze względu na weryfikację ich świeżości, ale również w celu monitorowania poziomu tej niebezpiecznej dla niektórych konsumentów aminy.

W wystąpieniu zostaną scharakteryzowane aminy biogenne, w tym jedna z najważniejszych, tyramina. Zostaną przedstawione przykłady ostatnio opracowanych (bio)czujników elektrochemicznych oraz optycznych, przeznaczonych do oznaczania tyraminy w produktach spożywczych. Zaprezentowane zostaną również wyniki badań własnych nad (bio)czujnikami przeznaczonymi do oznaczania tyraminy w żywności.

1. D. Doeun, M. Davaatseren, M.-S. Chung, Food Sci Biotechnol 2017, 26, 1463.
2. W. da Silva, M.E. Ghica, R.F. Ajayi, E.I. Iwuoha, Ch.M.A. Brett, Talanta 2018, 195, 604



Która technika druku 3D najlepiej sprawdzi się w laboratorium elektrochemicznym?

Łukasz Półtorak

*Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Electrochemistry@Soft Interfaces Team,
Tamka 12, 91-403, Łódź
e-mail: lukasz.poltorak@chemia.uni.lodz.pl*

Druk 3D na stałe wpisał się w krajobraz laboratoriów chemicznych. W szczególności cieszy się dużą popularnością wśród naukowców, których zainteresowania spajają nauki elektrochemiczne. Technologia druku 3D bazuje na sukcesywnym nanoszeniu kolejnych warstw materiału kontrolując przy tym pozycje podłoża, ekstrudera lub źródła utwardzającego nasz materiał (coraz częściej mający zdolność dobrego przewodzenia prądu elektrycznego).

Druk 3D oferuje szereg zalet. Pozwala na tworzenie materiałów o różnorodnych geometriach, umożliwia prototypowanie w czasie rzeczywistym i staje się rozwiązaniem wielu problemów technicznych, które na co dzień napotykamy w naszych laboratoriach. Technologia ta rozwija się w zawrotnym tempie i ogranicza ją tylko nasza wyobraźnia.

W trakcie tej prezentacji omówię kilka przykładów zastosowania druku 3D (bazującego na technikach osadzania topionego materiału, bezpośredniego pisania tuszem oraz cyfrowego przetwarzania światła) w badaniach elektroanalitycznych. Pokażę, jak różnego rodzaju drukowalne układy elektrochemiczne można zastosować do oznaczania molekuł o znaczeniu biologicznym lub/i substancji psychoaktywnych.¹⁻⁵

1. T.S.T. Balamurugan, K. Kwaczyński, M. Rizwan, L. Poltorak, *TrAC*, 2024, 175, 117712
2. K. Kwaczyński, O. Szymaniec, D.M. Bobrowska, L. Poltorak, *Scientific Reports* 2023, 13, 22797
3. K. Sobczak, K. Rudnicki, D.M. Bobrowska, V. Kolivoska, L. Poltorak, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2023, 394, 134360
4. P. Borgul, K. Sobczak, K. Sipa, K. Rudnicki, S. Skrzypek, A. Trynda, L. Poltorak, *Scientific Reports*, 2022, 12, 18615
5. T. Sebechlebska, E. Vaneckova, M.K. Choińska-Młynarczyk, T. Navrátil, L. Poltorak, A. Bonini, F. Vivaldi, V. Kolivoška, *Anal. Chem.* 202, 94, 14426-14433



Wytwarzanie, charakterystyka i właściwości katalityczne elektrod drukowanych 3D w technologii osadzania topionego materiału (FDM)

Mateusz Cieślik¹, Agata Rodak², Krzysztof Formela², Robert Bogdanowicz³, Jacek Ryl¹

¹*Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

²*Katedra Technologii Polimerów, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska*

³*Katedra Metrologii i Optoelektroniki, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

W ciągu ostatniej dekady można zaobserwować wykładniczy wzrost popularności technologii przyrostowych (druku 3D). Najpopularniejszą, a jednocześnie najbardziej wszechstronną z nich jest osadzanie topionego materiału (FDM, z ang. *fused deposition modeling*). Technologia FDM oferuje wszechstronność, pozwalając na realizację szybkich i względnie tanich wydruków na żądanie, w oparciu o materiały biodegradowalne. Materiały drukowane może cechować przewodnictwo elektryczne, pod warunkiem domieszkowania polimeru termoplastycznego (najczęściej PLA, kwas polimlekowy) przewodzącymi nanocząstkami węgla. W literaturze napotkać można dziesiątki prac, opisujących możliwe zastosowania elektrochemiczne dla tego rodzaju kompozytów, przede wszystkim w elektroanalizie. Na rynku komercyjnie dostępne są też filamenty do druku 3D z wypełniaczami w postaci grafenu, nanorurek węglowych czy sadzy.

Właściwe wykorzystanie technologii wymusza na użytkownika konieczność podniesienia kinetyki przeniesienia ładunku elektrycznego poprzez granicę faz elektroda/elektrolit, możliwe m.in. poprzez tzw. aktywację elektrod, polegającą na usunięciu powierzchniowego nadmiaru PLA i odsłonięciu przewodzącego wypełniacza. Nasza grupa badawcza opracowała i zademonstrowała efektywność różnorodnych metod aktywacji, w tym poprzez ablację laserem nano- [1] i femtosekundowym [2], trawienie elektrolityczne czy enzymatyczne [3], a ostatnio obróbkę pod wpływem mikrofal [4] to ensure proper charge-transfer kinetics at the electrode/electrolyte interface, activation is often required, with this step consisting of polymer removal to reveal the conductive nanofiller. In this work, we present a novel effective method for the activation of composites consisting of poly(lactic acid).

Alternatywną metodą poprawy wydajności procesów elektrodowych jest zaprojektowanie i zastosowanie kompozytów, które są domieszkowane nanocząstkami o właściwościach elektrokatalitycznych. Jako pierwsi wprowadziliśmy do materiałów kompozytowych różne formy przewodzących pochodnych nanodiamentów (ND), m.in. detonacyjne oraz domieszkowane borem [5]. Celem badań było zbadanie i dokładne zrozumienie interakcji pomiędzy składnikami kompozytu a tymi, które wpływają na parametry mechaniczne, elektryczne, fizykochemiczne i reologiczne materiału. Jednocześnie dowiedziono, że domieszkowanie ND w istotny sposób wpływa na poprawę wydajności w elektroanalizie.

Podziękowanie: Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe przy realizacji projektu badawczego z programu Narodowego Centrum Nauki (NCN) SONATA BIS [2020/38/E/ST8/00409].

1. M.J. Glowacki, M. Cieślik, M. Sawczak, A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, R. Jendrzejewski, L. Szynekiewicz, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedziałkowski, J. Ryl, *Appl. Surf. Sci.* 556 (2021) 149788.
2. M. Cieślik, M. Sawczak, R. Jendrzejewski, J. Celej, W. Nogala, J. Ryl, *Electrochim. Acta* 416 (2022) 140288.
3. A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, S. Mania, M. Cieślik, R. Tylingo, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedziałkowski, J. Ryl, *Appl. Surf. Sci.* 574 (2022) 151587.
4. K. Kozłowska, M. Cieślik, A. Koterwa, K. Formela, J. Ryl, P. Niedziałkowski, *Materials* 17 (2024) 2833.
5. M. Cieślik, A. Susik, M. Banasiak, R. Bogdanowicz, K. Formela, J. Ryl, *Microchim. Acta* 190 (2023) 370.



Metody elektrochemiczne w syntezie nanostrukturalnych półprzewodników nieorganicznych do zastosowań fotoelektrochemicznych

Leszek Zaraska, Magdalena Gurgul, Karolina Syrek, Małgorzata Płachta, Aleksandra Świerkula,
Mikołaj Kozak

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: leszek.zaraska@uj.edu.pl, zaraska@chemia.uj.edu.pl

W ciągu ostatnich lat nanostrukturalne tlenki półprzewodnikowe o różnych morfologiach (nanodruły, nanorurki, nanoporowate warstwy) stały się obiektem zainteresowania licznych grup badawczych za sprawą ich unikalnych właściwości, a co za tym idzie możliwości ich wykorzystania w wysokowydajnych sensorach gazów, ogniach fotowoltaicznych, w procesie fotoelektrochemicznego rozkładu wody, fotokatalizie, a także urządzeniach optoelektronicznych, czy układach do magazynowania energii. Jak dotąd, głównym problemem ograniczającym praktyczne zastosowanie tego rodzaju nanomateriałów są relatywnie wysokie koszty ich wytwarzania, wynikające przede wszystkim z konieczności stosowania skomplikowanej i drogiej aparatury. W związku z tym, wysiłki wielu grup badawczych koncentrują się na opracowaniu nowych, łatwych w implementacji, a przede wszystkim niedrogich sposobów otrzymywania nanomateriałów. W ostatnim czasie zaproponowano wiele rozmaitych metod pozwalających na uzyskiwanie nanostrukturalnych tlenków o właściwościach półprzewodnikowych. W tym kontekście szczególnie interesujące i obiecujące wydają się metody elektrochemiczne, takie jak kontrolowane anodowe utlenianie metali i stopów oraz katodowe elektroosadzanie.

Celem prezentacji jest przedstawienie najnowszych osiągnięć w zakresie wytwarzania nanostrukturalnych półprzewodników nieorganicznych (SnO_2 [1-3], ZnO [4-6], FeO_x , Cu_2O [7], i in.) z wykorzystaniem zarówno techniki anodowego utleniania, jak i elektroosadzania. Szczególna uwaga zostanie poświęcona możliwości otrzymywania nanomateriałów o ściśle zdefiniowanych i kontrolowanych morfologiach, a także zastosowaniu tego rodzaju materiałów w układach fotoelektrochemicznych.

Podziękowanie: Badania współfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektów SONATA BIS 8 (2018/30/E/ST5/00531) oraz OPUS 18 (2019/35/B/ST5/04215).

1. M. Gurgul et al., ACS Appl. Energy Mater. 2024, 7, 4151-4159.
2. M. Gurgul et al., Electrochim. Acta 2022, 423, 140608.
3. M. Gurgul et al., J. Electroanal. Chem. 2023, 932, 117246.
4. K. Syrek et al., J. Ind. Eng. Chem. 2023, 126, 171-180.
5. K. Mika et al., Appl. Surf. Sci., 2023, 623, 157102.
6. K. Mika et al., Electrochim. Acta 2022, 414, 140176.
7. K. Syrek et al., J. Ind. Eng. Chem. 2022, 115, 561-569.



Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda – stopiona sól z uwzględnieniem różnych polaryzowalności elektrody oraz stopionej soli

Jacek Kłós, Stanisław Lamperski

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: jacek.klos@amu.edu.pl

Stopione sole są rodzajem ciekłego elektrolitu, który jest pozbawiony rozpuszczalnika. Przykładem są stopione, proste sole nieorganiczne, jak np. NaCl, RbCl itp. Tego typu sole nieorganiczne przechodzą w stan ciekły w wysokich temperaturach, powyżej 800°C. Wysoka temperatura utrudnia prowadzenie badań eksperymentalnych. Rozwiązaniem problemu jest prowadzenie badań symulacyjnych, np. z użyciem metody Monte Carlo.

Jednym ze zjawisk jakie zachodzą na granicy faz metaliczna elektroda – stopiona sól jest tworzenie się podwójnej warstwy elektrycznej (PWE). Celem badania było uwzględnienie w symulacjach różnych polaryzowalności elektrody oraz stopionej soli. Z faktem tym związane są różne wartości względnej przenikalności elektrycznej ϵ . W przypadku elektrod metalowych jest to $\epsilon_{el} = \infty$, natomiast dla stopionych soli $\epsilon_r = \sim 10$. W takim przypadku ładunek elektryczny jonu znajdujący się w pobliżu powierzchni elektrody metalowej indukuje na niej ładunek elektryczny. Zjawisko to wpływa na pojemność całkową C_{int} i różniczkową C_{diff} PWE.

Symulacje zostały przeprowadzone w Wielkim Zespole Kanonicznym z użyciem modelu sztywnych kul, dla: $T = 1400\text{K}$, średnic jonów $d_{\pm} = 400\text{ pm}$ oraz szerokiego zakresu wartości ładunku powierzchniowego elektrody $\sigma = -0,7 - 0,7\text{ Cm}^{-2}$. Zastosowano również szeroki zakres stężeń $c = 1.00 - 8.67\text{ M}$. Wartość $c = 8.67\text{ M}$ odpowiada gęstości stopionej soli. Dla stężeń niższych niż 8,67 M badane układy nie mają fizycznych odpowiedników, ale pełnią teoretyczną rolę porównawczą.

W toku badań uzyskano krzywe dwóch typów pojemności C_{int} oraz C_{diff} w funkcji σ . W celu określenia wpływu zastosowania różnych wartości ϵ_{el} i ϵ_r na wartości C_{int} oraz C_{diff} , uzyskane wyniki zostały zestawione z wynikami obliczonymi dla układów, gdy $\epsilon_{el} = \epsilon_r = 10$. Stwierdzono, że dla małych wartości c i małych wartości σ uwzględnienie różnych wartości ϵ_{el} i ϵ_r powoduje zmniejszenie się wartości C_{int} oraz C_{diff} . W przypadku dużych wartości c i małych wartości σ zaobserwowany efekt jest odwrotny, następuje zwiększenie wartości C_{int} oraz C_{diff} . Dla całego zakresu c oraz dużych wartości σ nie obserwuje się widocznego wpływu uwzględnienia różnych wartości ϵ_{el} i ϵ_r na wartości C_{int} oraz C_{diff} . Można stwierdzić, że przypadku stopionych soli uwzględnienie różnych wartości ϵ_{el} i ϵ_r ma wpływ na wartości C_{int} oraz C_{diff} w zakresie małych wartości σ . Wpływ ten jest niewielki, kilkuprocentowy.

1. J. Kłós, S. Lamperski, *Electrochim. Acta*, 2021, 370, 137720-1

Sesja Specjalna

Jubileusz 90. urodzin Profesora Zbigniewa Galusa





Sześćdziesiąt lat współpracy z Profesorem Zbigniewem Galusem

Jacek Lipkowski

Department of Chemistry, University of Guelph, Guelph, Ontario, N1L 1G9

Przedstawię “Highlights” prawie 60-letniej współpracy z Profesorem Galusem.¹ Poznałem Profesora jako magistrant słuchający jego wykładu monograficznego o Elektroanalizie Chemicznej. To był wspaniały wykład który zachęcił mnie abym w 1968 r. podjął studia doktoranckie pod kierunkiem Profesora Galusa. Pracowaliśmy wtedy nad zrozumieniem wpływu mieszanego rozpuszczalnika na kinetykę procesów elektrodowych. Współpracując z Prof. Jerzym Sobkowskim i dr Andrzejem Czerwińskim (obecnie Profesor) dokonaliśmy rozdzielenia wpływu rozpuszczalnika na efekty powierzchniowe i energie aktywacji procesu przeniesienia elektronu.² Kolejnym etapem naszej współpracy były badania wpływu adsorpcji związków powierzchniowo aktywnych na kinetykę procesów elektrodowych (tzw. inhibitorów korozji). Pokażę że potrafiliśmy dokonać ilościowego opisu inhibitowania reakcji elektrodowych.³ W 1981 roku wyjechałem na staż naukowy we Francji a w 1983r podjąłem pracę na Uniwersytecie Guelph w Kanadzie. W latach 80-tych nasza współpraca była utrudniona przez Stan Wojenny wprowadzony w Polsce. Ale w następnej dekadzie kontynuowaliśmy ją dzięki moim wizytom w Uniwersytecie Warszawskim i dwukrotnym pobytom Profesora Galusa jako “visiting Professor” w Guelph. Badaliśmy wtedy zjawisko agregacji powierzchniowej związków powierzchniowo aktywnych. Dzięki zastosowaniu STM i AFM uzyskaliśmy unikalne obrazy zmian fazowych tych agregatów pod wpływem pola elektrycznego elektrody.⁴ W ostatnich latach wiele dyskutowaliśmy z Profesorem Galusem o znaczeniu elektrochemii w badaniach procesów biologicznych. Zakończę ten wykład opisem ostatnich prac nad elektrokatalizą redukcji dwutlenku węgla przez enzym zlokalizowany na powierzchni elektrody.

1. Jacek Lipkowski, “Sześćdziesiąt lat współpracy z Profesorem Zbigniewem Galusem”, *Wiadomości Chemiczne* **78**(2021) 7-8
2. J.Lipkowski, A.Czerwinski, E. Cieszynska, Z.Galus i J.Sobkowski, “Solvent effect on electron transfer reactions: comparison of homogeneous and heterogeneous electron exchange between V^{3+} and V^{2+} in water+t-butanol mixtures. *J.Electroanal.Chem.*, **119**(1981)261-274
3. J. Lipkowski and Z. Galus, “On the present understanding of the nature of inhibition of electrode reactions by adsorbed neutral organic molecules”. *J. Electroanal. Chem.*, **61**(1975)11-32.
4. I.Burgess, C.A.Jeffrey, G.Szymanski, Z.Galus and J.Lipkowski, “Direct vizualization of the potential controlled transformation of hemimicellar aggregates of dodecyl sulfates into a condensed monolayer at the electrode surface”, *Langmuir* , **15**(1999)2607-2616



Scientific publishing, opportunities and threats

Fritz Scholz

*Universität Greifswald, Institut für Biochemie, Felix-Hausdorff-Str. 4, 17489 Greifswald, Germany,
e-mail: fscholz@uni-greifswald.de*

The publishing of scientific findings has a long tradition in Europe. Whereas, in the beginning, i.e. in the Middle Age, monographic books dominated, scientific journals started in the late 17th century. They became the dominating means for disseminating new research results in the following centuries, although even in the 19th century, some scientists preferred to publish their results in books (e.g. Darwin) [1]. Since the Middle Age, the language of scientific literature and communication shifted from Latin to French and German, and finally to English, with a period in the 20th century, when Russian played an important role, not only in the USSR and Eastern Europe, but also in the West as a key to access Soviet scientific results [2]. The letter task was the reason to start attempts of machine translation in the US.

During the last 200 years, the way has also changed in which journals make decisions about acceptance or rejection of manuscripts [1]. Despite many pitfalls and criticism, the finally resulting Peer Review system seems still to be the best to achieve highest quality of publications.

A result of the development of science and scientific publishing in the last 100 years was also the rise of application of bibliometric methods. These statistics have been introduced to improve the economic revenues of certain journals, by giving these journals the highest reputation. Unfortunately, the numbers produced by bibliometric methods, e.g., the Impact Factor (IF) and the Hirsch Factor (*h*-index) mislead politicians on all levels, to use these numbers in their decision making. In 2012, the San Francisco Declaration on Research Assessment (DORA; <https://sfdora.org>) criticized the use of impact factors for evaluating the merits of scientists. Since then, the criticism has intensified (see, also previous criticism: [3, 4]). Authors are now in a serious conflict situation: should they follow the metrics, or should they choose a journal according to other quality measures?

The last decades have produced the most serious threats to scientific publishing: the rise of predatory journals (*drapieżne czasopisma*) of some open access publishers, the rise of so-called paper mills, and an unprecedented increase of fraud in publications [5]. Many serious publishers offer open access (oa) journals or so-called hybrid journals. Whereas oa publishing is a great advantage for readers, it is a barrier for scientists, who cannot afford the fees (or do not get the necessary financial support from organisations). The hybrid journals publishing both oa papers on a fee basis, and papers on subscription basis free of charge, are currently, in my opinion, the most attractive journals for the majority of scientists.

Young scientists face a number of questions, when they have to decide, how to publish their results [6]. It is the duty of elder scientists and supervisors to be well acquainted with the rules of scientific publishing in order to give helpful advice to the beginners. All Universities should offer lectures on scientific publishing, which are not limited to technical instructions, but which are primarily focussed on the ethics and innate function of publishing.

1. A. Csiszar, *The scientific journal*. 2018, The University of Chicago Press, Chicago
2. M. D. Gordon, *Scientific Babel. The language of science from the fall of Latin to the rise of English*. 2005, The University of Chicago Press, Chicago
3. R. R. Ernst, *Academic Ranking Lists A Brief Commentary to 'Bibliometrics as Weapons of Mass Citation'*, *Chimia*, 2010, 64, 90 (doi:10.2533/chimia.2010.90)
4. A. Molinié, G. Bodenhausen, *Bibliometrics as Weapons of Mass Citation La bibliométrie comme arme de citation massive*, *Chimia*, 2010, 64, 78–89 (doi:10.2533/chimia.2010.78)
5. M. Seeber, *Changes in scientific publishing and possible impact on authors' choice of journals*, *ChemTexts* 2024, 10:5, <https://doi.org/10.1007/s40828-024-00190-3>
6. F. Scholz, *Writing and publishing a scientific paper*, *ChemTexts* 2022, 8:8, <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00160-7>



Novel mechanism of redox-mediator electrochemical processes. Implication for chemical power sources of very high energy densities

Mikhail A. Vorotyntsev

Université de Bourgogne, Dijon, France
e-mail: mv@u-bourgogne.fr

Specific energy density represents a principal parameter of electrochemical energy sources. A way to reach its extremely high values was proposed by Yu.V. Tolmachev [1] on the basis of *aqueous multi-electron oxidizers*, in particular via reduction of *bromates* or *chlorates* to their halides:



Owing to high solubilities of both LiBrO_3 and LiBr salts, and the 6-electron transfer per one reagent species, thermodynamic estimations result for the specific redox capacity of reaction (1) for $\text{X} = \text{Br}$ in 790 Ah/kg and 1400 Ah/dm³ of saturated LiBrO_3 solution (even greater at elevated temperatures). Its combination with the H_2 oxidation at anode gives for the specific energy density of the device: 740 Wh/kg and 865 Wh/dm³, i.e. much greater than that for modern Li-ion batteries.

The key problem is related to the absence of a redox activity of BrO_3^- within the needed potential interval, even at specially modified electrode. We proposed [2] to carry out global reaction (1) as a *redox-mediator process* which consists of two (electrochemical and chemical) steps:



i.e. it is based on mutual cyclic transformations of the components of the Br_2/Br^- redox couple.

Scheme (2) resembles the well-known *catalytic redox-mediator mechanism (EC' or EC-cat)*:



where A is a principal oxidant, P: reaction product (A and P: non-electroactive at electrode). If the bulk-solution concentration of A exceeds strongly that of catalytic species Ox: $\text{A}^0 \gg \text{Ox}^0$, then the *diffusion-limited current* j^{max} for the RDE (rotating disk electrode) configuration is *proportional to Ox⁰* while for a fixed value of Ox⁰ *large values of j^{max}* are reached *for intensive agitation* of solution.

Quite unexpectedly, our theoretical analysis of the maximal RDE current j^{max} for scheme (2) gave *totally different results*. For *high rotation frequencies* the maximal current is close to the *diffusion-limited current due to electroreduction of species Br₂* (step 2a), i.e. *proportional to its bulk-solution concentration*, without any effect of chemical step 2b. For a *weaker solution agitation*, the current, j^{max} , *increases enormously upon diminution of the rotation frequency*, reaching very high values which *exceed the diffusion-limited current due to species BrO₃⁻* (despite their non-electroactivity at electrode), *even if the bulk-solution concentration of the catalytic component, Br₂, is very low*.

These *surprising theoretical predictions* for RDE (as well as for micro- and porous flow-through electrodes) were later confirmed by direct experiments for the bromate system. This analysis allowed us to design and to test ever-first H_2 - MBrO_3 discharge devices which showed the possibility to reach *very high current and power densities* (over 1.5 A/cm² and 1 W/cm²), with *almost complete* (93%) bromate-to-bromide transformation (1) upon a *single passage* of the bromate solution *with no addition of any redox mediator*, contrary to predictions of EC-cat mechanism for scheme (3).

Thermodynamic predictions for reaction (1) for $\text{X} = \text{Cl}$ are even more promising, e.g. 1580 Ah/kg and 3100 Ah/dm³ for the capacity. Ever-first H_2 - MClO_3 batteries have recently been home-made and showed decent parameters: 0.8 A/cm² and 0.4 W/cm² for maximal current and power densities [3].

Devoted to the 90th anniversary of Professor Z. Galus, with my deepest respect to him as a great scientist and a brilliant personality.

1. Yu.V. Tolmachev, A. Pyatkovskiy, V.V. Ryzhov et al, J. Solid State Electrochem., 2015, 19(9), 2711
2. M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, Yu.V. Tolmachev, Electrochim. Acta, 2015, vol. 173, 779
3. D.V. Konev, O.I. Istakova, E.A. Ruban, A.T. Glazkov, M.A. Vorotyntsev, Molecules, 2022, .27, 5638



Electrochemical synthesis and application of films with controlled dispersion of cylindrical nanopores perpendicular to the electrode surface

James A. Cox

*Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, Oxford Ohio, USA.
e-mail: coxja@miamioh.edu*

The pathways of electrochemical reactions, especially those that involve a chemical reaction following electron transfer, are influenced at conventional electrodes by several factors. With nanoscale electrode arrays, the distance between individual electrodes is an additional factor. An individual electrode in at a potential where a mass-transfer limited current is developed, produces a hemispherical diffusion layer. If the array dimensions result in electrodes separated by more than twice the radii of these hemispheres, the role of chemical reactions involving the products of electron transfer is eliminated. Thus, factors that control the dimensions of hemispherical diffusion layers have a role in the identities of the product of the electrode reaction.

Described will be the synthesis of a thin layer of an insulating film, microporous silica, into which nanoscale channels that are perpendicular to the underlying electrode are templated. Glassy carbon (GC) serves as the base electrode. An electrochemical procedure, the generation of hydrogen ions, is used to form the insulating form of silica on the GC except where the hydrogen ion production at a given potential by adsorbed islands of, for example, polyamidoamines, PAMAM. The PAMAM becomes the base of a pore; hence, the generation of the PAMAM determines its size and, therefore, the diameter of the resulting pores. Verifying that that resulting channels have a controlled size and distribution will be discussed.

Under conditions where the electrochemistry occurs only within the channels, a reactant that fits into the channel can give a reversible electron transfer by blocking chemical reactions such as dimerization of the electron-transfer product. Among the possible merits for electroanalytical applications is preventing is the prevention of passivation of the base electrode surface by adsorbed polymers. Other merits for analytical measurements will be described.



Past, present and future challenges of interfacial electrochemistry: from effective electrochemical charging to efficient electrocatalysis

Paweł J. Kulesza

*Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland
e-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl*

The research in the field of electrochemistry is identified by progress in theory and modeling in support of experimental work. Further development of electrochemical devices (e.g., electrochromic displays, electroanalytical sensors, batteries, and fuel cells), or technologies (e.g., electrosynthesis, electroplating, water splitting for hydrogen economy, corrosion protection, production of chlorine, conversion of carbon dioxide, and nitrogen fixation) would require continuing progress in the understanding of charge transfer reactions, and structure – interfacial reactivity relationships, as well as in the description of the interfaces on the molecular or atomic level. The growing availability of both ex situ and in situ surface analytical, particularly the operando methods would be helpful in this respect. With the advent of nanotechnologies, cross-disciplinary activities in many areas of natural and life sciences are becoming feasible.

The scope of research in interfacial electrochemistry ranges from electrocatalysis (practice, high level theory, electrode surface structure, reaction environments, relevance to fuel cell science and technology) to electrochemical charge transfer and storage reactions, electroanalysis, enzymatic or bioelectrochemical catalysis, chemical and biochemical sensing, and photoelectrochemistry. Furthermore, the progress in the area will be dictated by such issues as new research instrumentation, energy storage, rational fabrication of catalytic materials for various electrochemical applications, intentional surface modification and related interfacial reactivity, nanometer-scale technologies, and prospects in electrosynthesis. Research activities in the growing area of redox-flow batteries are currently stimulated by the need to find a rational storage technology for wind and solar electricity. One of the approaches to increase current densities at electrodes is by accelerating the kinetics of electrode processes. This can be achieved simply by choosing appropriate electrode materials but, in many cases, controlled modification and activation of electrode surfaces through introduction of catalytic species will have to be considered.

Regarding significant progress in interfacial electrochemistry, there are many challenges ahead with respect to the need of better understanding, characterization and intentional designing of new potent and durable catalytic materials. Closer collaboration of experimental electrochemists with theoreticians should be helpful in this respect. Also contribution of interfacial electrochemistry to develop and describe precisely solid-liquid interfaces of importance to bioelectrochemistry (e.g. to study nitrogen fixation) needs further attention. Reaction rates and knowledge of elementary steps involved in certain electrocatalytic processes, such as electrooxidations of organic fuels are as yet not fully acceptable for the low-temperature fuel cell technologies.

In conclusion, combination of the intellectual strength of electrochemists, recent advances in high technology, growing expectations related to the electrochemical energy conversion and storage, as well as many hot environmental issues (e.g., low-temperature carbon dioxide conversion to fuels and utility chemicals, and nitrogen fixation leading to production of ammonia), together with necessity of fast, reliable and inexpensive analytical or bioanalytical sensing make the future for interfacial electrochemistry bright and exciting.



New possibilities of applications and testing ion-selective electrodes using electrochemical current-based techniques

Agata Michalska, Krzysztof Maksymiuk

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa.
e-mail: kmaks@chem.uw.edu.pl*

One of the most important and useful groups of electrochemical sensors are ion-selective electrodes, working in the potentiometric (open circuit) mode [1,2]. Their significant advantages relate to beneficial analytical parameters: high selectivity, stability of the measured potential as well as simple and relatively cheap instrumentation. However, their significant limitations are relatively low sensitivity and no simple ways to modify their analytical parameters.

A good remedy to mitigate the above mentioned limitations is application of typical electrochemical current-based methods [3]. This conclusion results from discoveries made at the end of 20th century. It was found that the measured potential and its time dependence is determined not only by the ion-exchange equilibria, but also some phenomena of dynamic nature, mainly ion transfer across the ion-selective membrane / solution interface and ion transport inside the membrane – i.e. processes typical for the current-based techniques. Remarkable similarity of processes occurring in ion-selective electrodes and under typical electrochemical conditions suggests that application of electrochemical current-based techniques can significantly extend application possibilities of ion-selective electrodes. In this case it is easier to modify measurements conditions and to improve analytical parameters. Additionally, application of these methods enables implementation of simple diagnostic tests of sensors and studying some mechanism elements of sensors operation.

The most useful electrochemical techniques in above mentioned studies are: chronopotentiometry, voltammetric and coulometric methods as well as electrochemical impedance spectroscopy.

Acknowledgement: The studies were financially supported by the project Opus 2018/31/B/ST5/02687 of National Science Center, in years 2019-2025.

1. K. Cammann, Working with Ion-Selective Electrodes: Chemical Laboratory Practice. Springer, Berlin, Heidelberg, 1979
2. K.N. Mikhelson, Ion-Selective Electrodes. Springer, Berlin, Heidelberg, 2013
3. D. Kałuża, A. Michalska, K. Maksymiuk, *ChemElectroChem*. 2022, 9, e202100892



On ways of representing chemical dynamical systems

Marek Orlik

*Laboratory of Electroanalytical Chemistry and Electrocatalysis, Faculty of Chemistry, University of Warsaw,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland.
e-mail: morlik@chem.uw.edu.pl.*

Far-from-equilibrium dynamical systems can self-organize, with the formation of the so-called dissipative patterns, fundamentally different from equilibrium structures. In chemistry and electrochemistry, such structures take the form of oscillatory reactions, which in conjunction with transport processes can lead to the formation of spatial or spatiotemporal patterns in initially homogeneous systems. The universal core mechanisms underlying such phenomena in physical, biological, and other systems, can be captured in a common, reduced mathematical description. One of dynamical phenomena of this type is also excitability, typical of neurons and other biological systems, as well as some of chemical process, including the famous Belousov-Zhabotinsky (BZ) oscillatory reaction. The essence of excitability, for a two-dimensional dynamical (x, y) system can be captured by its graphical representation involving nullclines (Fig. 1) [1-3].

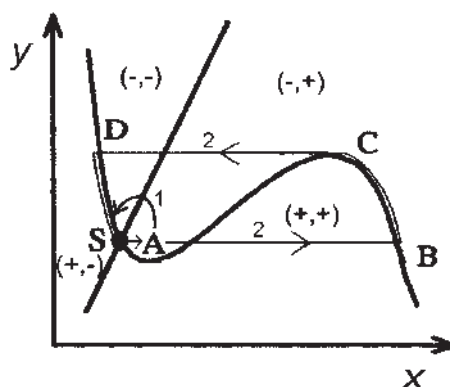


Fig. 1. Representation of an excitable system using nullclines in a system with two dynamical variables x and y . Pairs of $(+,-)$ signs in parentheses indicate the directions of changes of x and y in time in particular regions of phase space.

Mathematical equations of nullclines are easily derived from autonomous differential equations describing the system's dynamics. In terms of nullcline representation, it is easy to understand also other types of non-equilibrium dynamics, including bistability and oscillations of concentrations or current/electrode potential in electrochemical systems. It is also possible for excitability and oscillations to coexist, which may lead to the so-called trigger chemical waves as typical dissipative spatiotemporal patterns. Model considerations will be illustrated with examples of real excitable, bistable and oscillatory chemical, as well as electrochemical systems, taken from the literature [1, 3, 4] and from the author's and his collaborators' own research on the BZ process [5] and electroreduction of pseudohalogenide complexes of nickel(II) [3, 6, 7].

1. I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, N.Y., Oxford, OUP 1998
2. E. Simonyi – M. Kaszás: *Method for the Dynamic Analysis of Nonlinear Systems*, Periodica Polytechnica Chemical Engineering – *Chemisches Ingenieurwesen*, Polytechnical University Budapest, 1969
3. M. Orlik, *Self-Organization in Electrochemical Systems*, vol. II. *Spatiotemporal Patterns and Control of Chaos* (in: *Monographs in Electrochemistry*, Ed. F. Scholz), Springer, Berlin-Heidelberg, 2012
4. F. W. Schneider, A. F. Münster, *Nichtlinear Dynamik in der Chemie*, Spektrum-Akad. Vlg. Heidelberg-Berlin 1996
5. K. Pękala, A. Wiśniewski, R. Jurczakowski, T. Wiśniewski, M. Wojdyga, M. Orlik, *J Phys Chem A*, 2010, 114, 7903
6. R. Jurczakowski, M. Orlik, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 1058
7. M. Orlik, R. Jurczakowski, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7536



Two-body and many-body physics in the ultracold regime: a quantum chemist's perspective

Robert Moszyński

Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland
e-mail: robert.moszynski@tiger.chem.uw.edu.pl

State-of-the-art *ab initio* methods of quantum chemistry have found numerous applications in many areas of atomic, molecular, condensed matter, and nuclear physics. During the last decade they have been applied with success to interpret precision experiments on two-body and many-body processes in atomic gases in the ultracold regime. In this talk I will present recent examples of successful applications of the *ab initio* methods to describe two-body processes in atomic optical lattices leading to the formation of unusual chemical bonds, to observations of exotic optical transitions in diatomic molecules [1-3], and to photodissociation processes with the full quantum state control [4], as well as to many-body processes in one-dimensional harmonic traps of identical fermionic spin-1/2 atoms [5,6]. All reported theoretical results will be illustrated by an extensive comparison between theory and experiments.

1. B. H. McGuyer, M. McDonald, G. Z. Iwata, M. G. Tarallo, W. Skomorowski, R. Moszynski, and T. Zelevinsky, *Nature Phys.* **11**, 32 (2015).
2. B. H. McGuyer, C. B. Osborn, M. McDonald, G. Reinaudi, W. Skomorowski, R. Moszynski, and T. Zelevinsky, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 243003 (2013).
3. B. H. McGuyer, M. McDonald, G. Z. Iwata, W. Skomorowski, R. Moszynski, and T. Zelevinsky, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 053001 (2015).
4. M. McDonald, B. H. McGuyer, F. Apfelbeck, C.-H. Lee, I. Majewska, R. Moszynski, and T. Zelevinsky, *Nature*, **535**, 122 (2016).
5. T. Grining, M. Tomza, M. Lesiuk, M. Przybytek, M. Musiał, P. Massignan, M. Lewenstein, and R. Moszynski, *New J. Phys.* **17**, 115001 (2015).
6. T. Grining, M. Tomza, M. Lesiuk, M. Przybytek, M. Musiał, R. Moszynski, M. Lewenstein, and P. Massignan, *Phys. Rev. A* **92**, 061601(R). (2015).



N,N-dimetyloacetamid jako składnik hybrydowych (wodno-organicznych) elektrolitów o potencjalnym znaczeniu w technologii kondensatorów elektrochemicznych

Magdalena Skunik-Nuckowska, Aleksandra A. Mroziewicz, Karolina Solska, Grażyna Z. Żukowska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: mskunik@chem.uw.edu.pl

Kondensatory elektrochemiczne to zaawansowane technologicznie urządzenia do magazynowania energii i uwalniania jej z wysoką mocą, nieosiągalną dla tradycyjnych magazynów chemicznych (baterii, akumulatorów). Możliwość ładowania/rozładowania w ultra-krótkim czasie (rzędu sekund), możliwa jest dzięki czysto fizycznym zjawiskom leżącym u podstaw pracy kondensatora. Ładunek gromadzony jest bowiem w tzw. podwójnej warstwie elektrycznej zbudowanej przez jony obecne w elektrolicie, które pod wpływem przyłożonego napięcia (ładowanie kondensatora), separują się i zbliżają do powierzchni elektrod o przeciwnym do nich znaku. Elektrolit jest więc, obok materiału elektrodowego, kluczowym elementem składowym kondensatora. Systemy spotykane komercyjnie bazują na rozpuszczalnikach organicznych i rozpuszczonych w nich organiczno-nieorganicznych, bądź typowo nieorganicznych solach, co uzasadnione jest szerokim oknem elektrochemicznej stabilności takiego medium. Energię (E) kondensatora wyraża się bowiem jako $E=1/2CU^2$, gdzie C , U to jego pojemność i napięcie pracy. Systemy bazujące na organicznych pozwalają osiągnąć napięcie operacyjne rzędu 2.5–2.7 V, co przekłada się na wysoką gęstość energii. Toksyczność, palność, problem recyklingu, jak również wysoki koszt rozpuszczalników i soli wysokiej czystości, a także konieczność montażu urządzeń w wysokiej klasy komorach rękawicowych to jednak poważne ograniczenie i przedmiot wielu dyskusji. Stąd, szereg koncepcji i rozwiązań celem podniesienia funkcjonalności i potencjału kondensatorów, zwłaszcza w aspekcie środowiskowym i ekonomicznym, jest obecnie przedmiotem badań. Rosnące zainteresowanie elektrolitami hybrydowymi (wodno-organicznymi) dla celów elektrochemicznego magazynowania energii wynika z ich relatywnie szerokiego okna potencjałowej stabilności, większego bezpieczeństwa użytkowania i łatwości montażu, który nie wymaga atmosfery obojętnej. Oczekuje się, że elektrolity hybrydowe wypełnią lukę pomiędzy organicznymi układami wysokiego napięcia a ich wodnymi odpowiednikami o wysokiej dynamice ładowania/rozładowania. W prezentacji omówione zostanie zastosowanie nowego, wodno-organicznego elektrolitu wykorzystującego mieszaninę wody i N,N-dimetyloacetamidu (DMAc) w obecności nadchloranu sodu jako źródła jonów [1]. Na podstawie badań spektroskopowych (^{23}Na NMR, ATR IR i widm Ramana) wykazany zostanie proces tworzenia wiązania wodorowego pomiędzy cząsteczkami H_2O i DMAc, a także zmiany indukowane w strukturze solwatacyjnej kationu. Swoista regulacja struktury elektrolitu znacząco przyczynia się do zmniejszenia aktywności elektrochemicznej wody, a w konsekwencji tłumienia procesów jej elektrolizy. Uzyskano w rezultacie elektrolit charakteryzujący się 3.0 V oknem elektrochemicznej stabilności, relatywnie wysokim przewodnictwem jonowym (40 mS cm^{-1}), redukcją własności zapalnych oraz niską temperaturą krzepnięcia. W oparciu o diagnostyczne badania elektrochemiczne warunki pracy kondensatorów zostały starannie zoptymalizowane w celu dostosowania zakresów potencjałów poszczególnych elektrod do wyznaczonego obszaru stabilności elektrochemicznej. Układ o odpowiednim stosunku masowym elektrod ($m^+/m^-=1.51$) charakteryzował się napięciem operacyjnym wynoszącym 2,0 V, energią 13.2 Wh kg^{-1} oraz praktycznie 100% retencją pojemności po 10,000 cyklach ładowania-rozładowania. W rezultacie, uzyskano wzrost maksymalnej energii o 76% w porównaniu do wodnego odpowiednika oraz szerokie spektrum temperatur pracy od 60 do -20°C .

1. A. A. Mroziewicz, K. Solska, G. Z. Żukowska, M. Skunik-Nuckowska, *Batteries* (2024), Accepted Manuscript

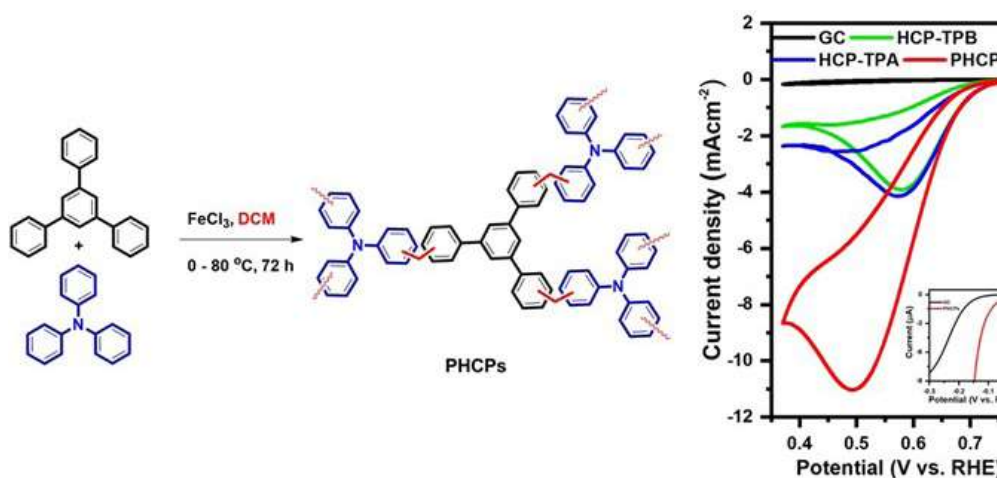


Tkając polimery do elektrokatalytycznej redukcji ditlenu

Shumaila Razzaque, Alla Dyachenko, Aimen Waqar, Katarzyna Dusiło, Marcin Opałło

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, e-mail: mopallo@ichf.edu.pl

Reakcja redukcji tlenu (ORR) jest jednym z ważnych etapów bezemisyjnej konwersji energii [1]. Jest ona także brana pod uwagę jako następca metody antrachinonowej syntezy H_2O_2 [2]. Od dawna poszukuje się katalizatorów mogących zastąpić powszechnie stosowaną w tej reakcji platynę. Ze względu na coraz bardziej ograniczoną dostępność metali ostatnio zwrócono uwagę na materiały ich nie zawierające. Należą do nich porowate polimery organiczne [3], a wśród nich gęsto usieciowane polimery (HCPs) [4]. Stosunkowo prosta synteza, hierarchiczna porowatość, powinowactwo do tlenu oraz możliwość wytworzenia centrów aktywnych poprzez wprowadzenie heteroatomów czyni te polimery obiecującymi katalizatorami reakcji elektrodowych.



Rys. 1. (po lewej) Schemat syntezy gęsto usieciowanego kopolimeru (PHCPs). (po prawej) Woltamogramy cykliczne otrzymane z niemodyfikowaną elektrodą z węgla szklistego oraz modyfikowaną PHCPs lub polimerem otrzymanym z każdego z monomerów (HCP-TPB) i (HCP-TPA) w 0,1 M KOH aq. nasyconym O_2 . Szybkość polaryzacji $0,02 \text{ V s}^{-1}$

Aby to sprawdzić zsyntezowaliśmy metodą tkania z rozpuszczalnikiem (*ang.* „*solvent knitting*) kopolimer z 1,3,5-trifenylobenzenu, którego skręcona struktura promuje tworzenie porów oraz 1,3,5-trifenyloaminy zawierającej heteroatom azotu (Rys. 1) a także dla porównania polimery z każdego z monomerów (HCP-TPB i HCP-TPA). Kopolimer wykazuje hierarchiczną porowatość, a średnica jego mikroporów wynosi $0,5 - 1,2 \text{ nm}$ a elektroda modyfikowana cząstkami polimeru w warstwie Nafionu wykazuje właściwości elektrokatalityczne w stosunku do ORR (Rys. 1). Nachylenie zależności Tafela wynosi 0.067 V dec^{-1} i jest nieco większe niż w przypadku katalizatora Pt/C w tym samym elektrolicie. Wydajność ORR nie koreluje z powierzchnią wewnętrzną polimeru, która zmienia się w następującym porządku HCP-TPB > PHCPs, >HCP-TPA.

Podziękowanie: SR i MO dziękują programowi PASIFIC Polskiej Akademii Nauk (grant 847639 w schemacie MSC programu Horizon2020) za wsparcie finansowe badań. SR dziękuje także Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe grantem MINIATURA 2023/07/X/ST5/01613.

1. H. Araújo, B. Šljukić, S. Gago, D. M. Santos, *Front. Energy Res.*, 2024, 12, 1373522.
2. X. Shi, S. Back, T. M. Gill, S. Siahrostami, X. Zheng, *Chem.* 2021, 7, 38.
3. M. Eck and S. Mecking, *Acc. Chem. Res.* 2024, 57, 971.
4. J. Huang and S. R. Turner, *Polymer Rev.* 2018, 58, 1.
5. T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza and K. Takanabe, *Scientific Reports*, 2015, 5, 13801.



Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna, nowe charakterystyki częstotliwościowe

Kazimierz Darowicki

*Politechnika Gdańska Wydział Chemiczny,
e-mail: kazimierz.darowicki@pg.edu.pl*

Elektrochemiczna spektroskopia Impedancyjna (EIS) jest obecnie powszechnie stosowaną techniką pomiarową. Uzyskane w pomiarach widmo impedancyjne, gdzie: ω jest częstotliwością pomiarową, $Z(\omega)$ jest liczbą częstotliwości pomiarowych, charakteryzuje własności transmisyjne badanego procesu pod warunkiem, że jest on stacjonarny. Dodatkowo otrzymane widmo impedancyjne jest jedynie charakterystyką lokalną odpowiadającą ustalonej wartości zmiennej niezależnej takiej jak potencjał lub prąd. Kryterium stacjonarności oparte na analizie pojedynczego widma poprzez przeprowadzenie transformacji Kroniga-Kramersa jest niejednoznaczne. Mylna jest koherentność widma z pojęciem stacjonarności.

Wprowadzenie do praktyki pomiarowej Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS) rozszerza możliwości pomiarowe na procesy niestacjonarne. Otrzymany spektrogram impedancyjny jest zestawieniem elementarnych widm impedancyjnych charakteryzującym badany proces w założonym zakresie zmiennej niezależnej. Nie jest to charakterystyka lokalna. Analiza spektrogramu pozwala uzyskać szerszy zakres informacji niż analiza pojedynczego widma impedancyjnego.

Spektrogram można analizować klasycznie widmo po widmie stosując nieliniową metodę korelacyjną. Inną metodą jest analiza wielomianowa. Wyznaczenie dla każdej częstotliwości pomiarowej wielomianów, stwarza możliwość uzyskania spektrogramów różniczkowych, spektrogramów całkowych oraz spektrogramów względnych. Te nowe charakterystyki częstotliwościowe stwarzają nowe możliwości analityczne. Pozwalają w sposób jednoznaczny określić stacjonarność/niestacjonarność, pozwalają określić szybkość zmian badanego procesu. Względne spektrogramy impedancyjne są niezastąpionym narzędziem w ocenie procesów elektrokatalitycznych i korozyjnych.



Red-ox responsive hydrogel layers on electrode surface

Zbigniew Stojek¹, Klaudia Kaniewska^{1,2}, Kamil Marcisz^{1,2}, Marcin Karbarz^{1,2}

¹Faculty of Chemistry, University of Warsaw, 1 Pasteura Str., Warsaw, PL 02-093

²Biological and Chemical Research Center, University of Warsaw, 101 Żwirki i Wigury Av., Warsaw, PL 02-089

Environmentally sensitive “smart” hydrogels are intensively studied. Among them the most frequently examined are those thermo- and pH-sensitive. However, recently, increased attention has been turned to electroresponsive hydrogels. Just because they offer more possibilities in the construction of advanced drug delivery systems, artificial muscles, actuators, micro pumps, and micro valves [1,2]. One group of electroresponsive hydrogels possesses those gels that respond to an electric field. They usually contain ionic networks. Such hydrogel materials are often called, in the literature, “electrosensitive”. There is another group of electroresponsive gels; the gels that undergo the volume phase transition and the changes in their shape in response to a change in the oxidation state of the polymer chains. Formally, a red-ox hydrogel can be obtained by adding one or more electroactive groups to the polymer strands. This leads to obtaining an electrochemically responsive hydrogel that is able, after changing the state of oxidation of the redox groups, to considerably change its volume and/or shape. Generally, two ways of introducing the electroactive species to hydrogels are known. The first one is based on the covalent bonding of the group to the polymer network. The second method uses strong physical interactions between the electroactive species and the polymer chains. In the first way a change in the oxidation state results in a shift in the balance between the hydrophilic and the hydrophobic interactions within the gel. This causes a substantial change in the hydrogel volume. In the second method, the change in the oxidation state either strengthens or weakens the multi-point interactions of the electroactive species with the polymer network.

Preparation, properties, and applications of selected electrosensitive thin layers and microgels attached to the electrode surface will be presented.

1. Marcisz, K., Gawronska, A., Stojek, Z., Karbarz, M., *ACS Applied Materials and Interfaces* 2019, 11, 12114–12120
2. Marcisz, K., Kaniewska, K., Romanski, J., Stojek, Z., Karbarz, M., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2024, 960, 118218



Efficient and selective catalytic systems for CO₂-reduction in acid medium: application of dispersed Cu sites intercalated within tungsten oxide nanowires

Iwona A. Rutkowska, Anna Chmielnicka, Pawel J. Kulesza

*Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland
e-mail: ilinek@chem.uw.edu.pl*

There has been growing interest in the electrochemical reduction of carbon dioxide (CO₂), a potent greenhouse gas and a contributor to global climate change, and its conversion into useful carbon-based fuels or chemicals. Numerous homogeneous and heterogeneous catalytic systems have been proposed to induce the CO₂ reduction and, depending on the reaction conditions various products that include carbon monoxide, oxalate, formate, carboxylic acids, formaldehyde, acetone or methanol, in addition to various hydrocarbons at different ratios. Given the fact that the CO₂ molecule is very stable, its electroreduction processes are characterized by large overpotentials. To produce highly efficient and selective electrocatalysts, the transition-metal-based molecular materials are often considered. It is believed that, during electroreduction, the rate limiting step is the protonation of the adsorbed CO product to form the CHO adsorbate.

Because reduction of CO₂ can effectively occur by hydrogenation, to optimize the conventional copper-based electrocatalytic approach, we explore such a model catalytic matrix as nanostructured tungsten oxide nanowires which are capable to undergo partial reduction to hydrogen-rich nonstoichiometric tungsten oxide bronzes. We demonstrate here that following the intercalation of copper into tungsten(VI)-oxide-nanowires, the resulting electrocatalytic systems exhibits synergistic properties toward electroreduction of carbon dioxide, in addition to other inert inorganic reactants, such as oxygen, nitrates(V), nitrates(III) or bromates(V). In particular, evidence has been provided that hierarchically deposited films (on glassy carbon) of copper(I) oxide decorated with tungsten(VI) oxide nanowires and, subsequently, subjected to electroreduction and voltammetric conditioning to generate hybrid Cu/WO₃ catalyst can be successfully utilized to drive reduction of carbon dioxide (saturated solution, concentration, ca. 0.033 mol dm⁻³) in a fairly strong acid medium of 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Here formation of the partially reduced tungsten oxides (H_xWO₃ and WO_{3-y}) is accompanied by consumption of protons and sorption of hydrogen, and it tends to inhibit hydrogen evolution by shifting the proton discharge toward more negative potentials. Our observations are consistent with the view that copper is irreversibly trapped (i.e., it cannot be reoxidized) within the network of WO₃ nanowires. The dispersed metallic copper sites seem to facilitate electron transfers and charge distribution in the catalytic layers. Among important issues are the capacity of copper-containing partially reduced tungsten oxides to induce reductions of nitrates, bromates and oxygen in acid medium. On mechanistic grounds, the existence of hydrogen-rich partially-reduced tungsten oxides, H_xWO₃, which contain large population of delocalized electrons and monoatomic H, or coexisting protons and electrons, H⁺ + e⁻, is likely to induce hydrogenation of carbon oxo species, followed by protonation, in the vicinity of Cu to form oxo-hydrocarbon-type products. The hybrid Cu/WO₃ system, is also characterized by improved durability, relative to pristine Cu₂O-derived copper, as evident from electroreductions under chronoamperometric conditions. Our research aiming at optimization the material's activity and selectivity have also concentrated on application of mixed oxides, e.g. WO₃-ZrO₂. Finally, the present study demonstrates the usefulness of certain diagnostic electroanalytical approaches, such as ultramicroelectrode-based sensing, chronocoulometric probing of the diffusional-type charge propagation dynamics or voltammetric stripping and monitoring of small organic or inorganic molecules as electroreduction products.



Warstwy CuBi_2O_4 jako fotokatody do generowania wodoru – wpływ parametrów elektroosadzania na właściwości fotoelektrochemiczne

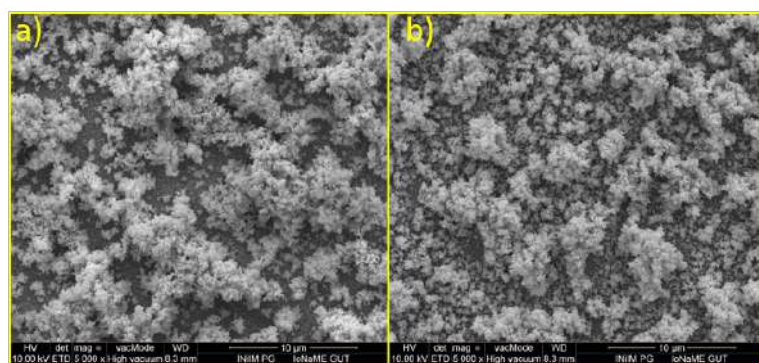
Cezary Białowąs, Mariusz Szkoda, Konrad Trzciniński

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk;
e-mail: kontrzci@pg.edu.pl

Fotoelektrochemiczny rozkład wody to nadal obiecująca metoda produkcji wodoru przy użyciu energii słonecznej. Fujishima i Honda jako pierwsi zaobserwowali ten efekt [1], a ich praca była cytowana już prawie 30000 razy. W swoich badaniach, jako fotoelektrodę wykorzystali monokryształ rutyłu (TiO_2). Dytlenek tytanu, jako półprzewodnik typu „n”, pełnił rolę fotoanody, katalizując reakcję utleniania wody. Ogniwo fotoelektrochemiczne może być także zbudowane z warstwy półprzewodnika typu „p”, gdzie fotokatoda katalizuje reakcję wydzielania wodoru, a utlenianie wody zachodzi na przeciwelektrodzie.

CuBi_2O_4 jest obiecującym materiałem, którego warstwy mogą pełnić rolę fotokatod. Kluczową rolę dla efektywności fotoelektrochemicznej odgrywają parametry osadzania otrzymanego filmu fotoaktywnego. Warstwy CuBi_2O_4 można otrzymać metodą elektrochemiczną. W pierwszym etapie, drogą elektrolizy otrzymuje się mieszaninę metalicznego bizmutu i miedzi przewodzącym podłożu. Następnie warstwa jest wygrzewana w celu utlenienia do odpowiednich tlenków metali i rekrytalizacji. Ze względu na rozpuszczalność soli bizmutu, elektroliza prowadzona jest najczęściej w środowisku kwasu azotowego. Pomimo że ta procedura jest najbardziej popularna, ma zasadniczą wadę - oba metale roztwarzają się w HNO_3 [2], co negatywnie wpływa na szczelność warstwy (Rys. 1a).

Badania dotyczą opracowania metody otrzymywania warstw fotoaktywnych z roztworu w którym azotan miedzi i bizmutu jest rozpuszczony w glikolu etylenowym. Na Rys. 2b przedstawiono obraz mikroskopowy filmu Cu/Bi osadzonego z takiego roztworu, potwierdzający pozytywny wpływ zmiany rozpuszczalnika (całe podłoże pokryte jest osadzonym materiałem). Elektroliza jest metodą, która pozwala na modyfikację parametrów otrzymywanych warstw. Osadzanie w warunkach kontroli dyfuzyjnej (szybkość osadzania ograniczona jest dyfuzją jonów Cu^{2+} i Bi^{3+} do elektrody), często prowadzi do powstawania warstw bardziej porowatych. Odpowiednie prowadzenie procesu, na przykład przez osadzanie impulsowe, pozwala na otrzymywanie filmów charakteryzujących się mniejszą chropowatością. Przeprowadzone eksperymenty pozwolą na znalezienie zależności pomiędzy parametrami osadzania, a efektywnością fotoelektrochemicznego generowania wodoru.



Rys. 1. Obraz SEM warstwy Cu/Bi na podłożu FTO otrzymanej z a) HNO_3 i b) glikolu etylenowego.

Podziękowania za finansowanie dla Narodowego Centrum Nauki (projekt Sonata nr 2023/51/D/ST4/00297).

1. A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38.
2. N.T. Hahn, V.C. Holmberg, B.A. Korgelm, C.B. Mullins, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 6459–6466.



Warstwy szkieletów metaloorganicznych na bazie Co i ich pochodnych jako elektrody do elektrochemicznego wydzielenia wodoru

Daria Roda¹, Natalia Łukasik¹, Maria Alaide de Oliveira^{1,2}, Bráulio Silva Barros³, Joanna Kulesza², Marcin Łapiński⁴, Hanna Świątek⁴, Tomasz Klimczuk⁴, Mariusz Szkoda¹

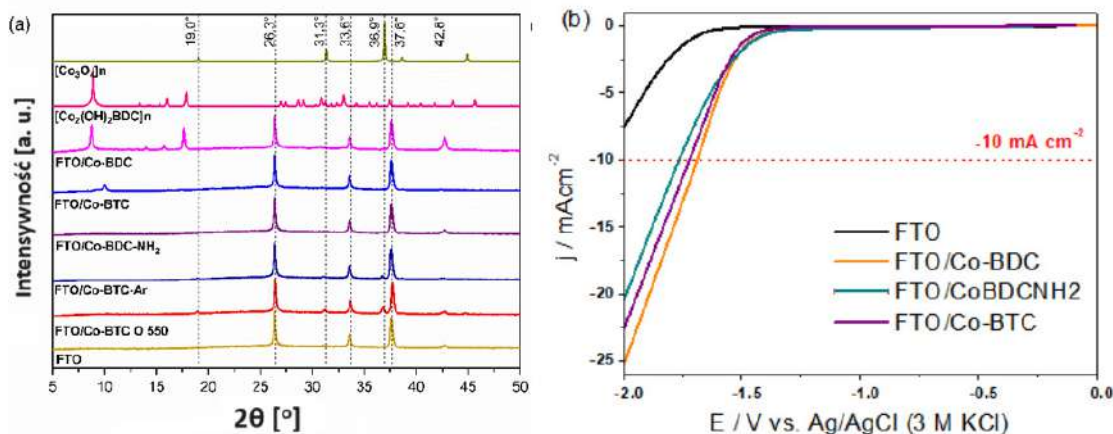
¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk,

² Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, CEP 50740-560, Recife - PE, Brasil.

³ Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 1235 – Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife - PE, Brasil.

⁴ Wydział Fizyki i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk, e-mail: daria.roda@pg.edu.pl

W niniejszej pracy przedstawiono wpływ ligandów organicznych użytych do otrzymania warstw szkieletów metaloorganicznych (ang. metal-organic frameworks, MOF) na bazie Co na ich właściwości elektrokatalityczne. Warstwy na szkłe FTO otrzymane w procesie solwotermalnym zbadano jako katody do elektrochemicznego wydzielenia wodoru. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR) i analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) zostały wykorzystane do scharakteryzowania morfologii i składu fotoanod. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w układzie trójelektrodowym. Rysunek 1a przedstawia dyfraktogram otrzymanych materiałów. Wyniki potwierdziły otrzymanie warstw Co-BDC (MOF na bazie Co z ligandami pochodzącymi od kwasu tetratałowego) [1] oraz Co-BTC (MOF na bazie Co z ligandami pochodzącymi od kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksyłowego) [2]. Zarejestrowane za pomocą voltametrii liniowej krzywe pozwoliły na scharakteryzowanie właściwości elektrokatalitycznych elektrod. Warstwy MOF katalizowały elektrochemiczne reakcje wydzielenia wodoru. Najmniejszym nadpotencjałem charakteryzowała się elektroda FTO/Co-BDC (ok. 1.7 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl) przy -10 mA cm^{-2}).



Rys. 1 a) Dyfraktogram PXRD b) krzywe LSV warstw MOF na FTO.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu nr LIDER/15/0088/L-10/18/NCBR/2019 (Integrated prototype of a photo-supercapacitor for energy storage obtained as a result of solar radiation conversion).

1. M. A.Sánchez-García *et al.*, Mater Sci Appl 3, 690, 2012.
2. J. Ethiraj J *et al.*, Energies 14, 1–11, 2021.



Badanie wpływu kwasów trihalooctowych na proces elektrosorpcji wodoru w elektrodzie palladowej w aprotycznych cieczach jonowych: w poszukiwaniu nowych elektrolitów do baterii wodorkowych

Małgorzata Pająk, Dorota Monikowska, Joanna Jankowska, Katarzyna Hubkowska,
Andrzej Czerwiński

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: mpajak@chem.uw.edu.pl

W ciągu ostatnich dziesięcioleci baterie niklowo-metalowo-wodorkowe (Ni-MH) zyskały popularność ze względu na dobrą żywotność cykliczną oraz bezpieczeństwo użytkowania. Jednakże baterie Ni-MH, w których stosuje się stężony roztwór wodny KOH jako elektrolit, narażone są na procesy korozyjne materiałów elektrodowych, co pogarsza parametry ich pracy. Aby przeciwdziałać procesom degradacji, zaproponowano zastąpienie alkalicznych elektrolitów cieczami jonowymi (ILs), które uważa się za dobrą alternatywę o właściwościach antykorozyjnych [1]. Jednak istotną wadą IL jest ich stosunkowo duża lepkość, a co za tym idzie niska przewodność. Zwiększenie przewodności można osiągnąć przez dodanie rozpuszczalnika organicznego do IL, a ostatnio w technologii akumulatorów przedmiotem zainteresowania są mieszaniny kwasów organicznych i IL. Dlatego celem badań było sprawdzenie przydatności IL i ich mieszanin z kwasami trihalooctowymi jako elektrolitów niewodnych poprzez zbadanie procesu sorpcji wodoru w elektrodzie palladowej o ograniczonej objętości (Pd-LVE). Układ pallad-wodór jest układem modelowym do przeprowadzenia wstępnych pomiarów elektrosorpcji wodoru z cieczach jonowych z myślą o dalszych badaniach z wykorzystaniem wieloskładnikowych stopów wodorochłonnych typu A_xB_y [2].

Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w metanosulfonianie 1-etylo-3-metyloimidazoliowym ([EMIM][MS]) w atmosferze gazu obojętnego (Ar) przy użyciu układu trójelektrodowego. Elektroda pracującą była Pd-LVE (o grubości ok. 0,5 μm), drut Ag był elektrodą pseudoreferencyjną, a elektrodą pomocniczą była spirala Pt. Pd-LVE otrzymano elektrochemicznie z wodnego roztworu PdCl_2 . Do wykonania pomiarów elektrochemicznych wykorzystano techniki woltamperometrii cyklicznej (CV), chronoamperometrii (CA) i chronopotencjometrii (CP). Pojemność wodorową wyrażono jako stosunek atomowy wodoru do palladu (H/Pd). W przypadku mieszanin [EMIM][MS] z kwasem octowym optymalne stężenie kwasu wynosiło 2 M, natomiast dla mieszanin [EMIM][MS] z kwasem trifluoroctowym wynosiło ono 0,5 M. Przy tych stężeniach mieszanin otrzymane wartości H/Pd wynosiły ok. 0,74 i jest to maksymalna wartość, jaką można uzyskać z roztworów elektrolitów wodnych [1]. Kwasy trichlorooctowy oraz tribromoctowy ulegają dekarboksylacji w warunkach eksperymentu, co zostało wyjaśnione poprzez przeprowadzenie modelowania komputerowego [3]. Wyniki uzyskane dla wskaźnikowej elektrody Pd-LVE pokazują, że mieszaniny IL z kwasami organicznymi mają obiecujące właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne do wykorzystania ich jako elektrolitów w bateriach wodorkowych.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, nr. grantu 2021/41/B/ST5/04047.

1. M. Pająk et al. Energy Convers. Manag.: X 2023, 20, 100500
2. K. Hubkowska et al. J. Solid State Electrochem. 2024, 28, 1159–1169
3. M. Pająk et al. J. Power Sources 2024, 606, 234583



Badanie elektrosorpcji wodoru z elektrolitów niewodnych bazujących na cieczach jonowych z wykorzystaniem stopu typu AB₅ dekorowanego nanocząstkami palladu

Dorota Monikowska, Małgorzata Pająk, Katarzyna Hubkowska, Andrzej Czerwiński

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska
e-mail: d.monikowska@uw.edu.pl*

Stale rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną przyczynia się do poszukiwania nowych systemów magazynowania energii i udoskonalania obecnie stosowanych. Urządzenia przenośne, pojazdy elektryczne i hybrydowe wymagają wydajnych oraz niezawodnych akumulatorów. Najpopularniejsze technologie obejmują akumulatory litowo-jonowe, kwasowo-ołowiowe i nikielowo-wodorkowe (Ni-MH). Wśród nich na szczególną uwagę zasługują akumulatory Ni-MH, które dobrze nadają się do tych zastosowań ze względu na ich wysoką gęstość energii, odporność na wiele cykli ładowania/rozładowania, bezpieczeństwo i szeroki zakres temperatur pracy [1]. Dodatkowo, ze względu na brak lotnych rozpuszczalników czy toksycznych metali, są jednymi z najbezpieczniejszych dla środowiska.

W akumulatorach Ni-MH jako materiał elektrody ujemnej stosuje się metale i stopy zdolne do absorpcji wodoru, różniące się kinetyką sorpcji wodoru, stabilnością wodorków i pojemnością. Stopy typu AB₅, stanowiące mieszaninę pierwiastków ziem rzadkich oraz metali przejściowych, można łatwo modyfikować w celu zapewnienia optymalnej wydajności. Jednym ze sposobów poprawy właściwości tych materiałów jest modyfikacja powierzchni za pomocą nanocząstek palladu (PdNPs), który sam jest materiałem zdolnym do absorpcji wodoru. Jego obecność korzystnie wpływa m.in. na kinetykę procesu przenoszenia ładunku na powierzchni elektrody, co znacząco przyspiesza aktywację materiału [2].

Stężone roztwory KOH stosowane jako elektrolity w akumulatorach Ni-MH powodują znaczną korozję materiału elektrodowego. Problem ten można rozwiązać poprzez zastosowanie elektrolitów na bazie cieczy jonowych (ILs), które wykazują dobre właściwości przewodzące i szeroki zakres stabilności elektrochemicznej. W celu zapewnienia źródła wodoru można zastosować protyczne ILs lub mieszaniny aprotycznych ILs z kwasami organicznymi.

Celem niniejszych badań było określenie właściwości elektrochemicznych stopu typu AB₅ modyfikowanego Pd-NPs w dwuskładnikowych mieszaninach metanosulfonianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([EMIM][MS]) z kwasami karboksylowymi: octowym (HAC) i trifluorooctowym (FAC). Zawartość palladu w przygotowanym materiale elektrodowym wynosi ok. 3,5% wag.

Badania prowadzono z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej, chronoamperometrii i chronopotencjometrii. Zmierzona pojemność AB₅ Pd NPs w mieszaninie 2 M HAC/[EMIM][MS] odpowiada 85% wyznaczonej elektrochemicznie pojemności niemodyfikowanego AB₅ w standardowym 6 M KOH [3]. Rodzaj zastosowanego kwasu nie ma wpływu na główne plateau potencjału rozładowania, które wynosi ok. 0,2 V, natomiast wpływa na wartość potencjału ładowania. Ponadto rodzaj kwasu istotnie wpływa na strukturę powierzchni elektrody po elektrochemicznej absorpcji/desorpcji wodoru.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu nr 2021/41/B/ST5/04047.

- 1/ M.A. Zelinsky et al., Batteries 4(1), 1, 2018.
2. K. Hubkowska et al., Electrochem. Commun. 100, 100–103, 2019.
3. M. Pająk et al., J. Power Sources 606, 234583, 2024.



Synteza i charakterystyka materiałów na bazie MoSe_2 do zastosowań w magazynowaniu energii

Mariusz Szkoda^a, Konrad Trzciniński^a, Anna Ilnicka^b, Andrzej P. Nowak^a

^a Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12 80-233 Gdańsk.

^b Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń.

e-mail: mariusz.szkoda1@pg.edu.pl

Poszukiwanie zaawansowanych materiałów o doskonałych właściwościach elektrochemicznych jest kluczowe dla ciągłego rozwoju technologii magazynowania energii. Materiały nanostrukturalne, ze względu na ich unikalne cechy, zyskały status kluczowych elementów podnoszących wydajność urządzeń magazynujących energię. W niniejszej pracy przedstawiamy wyniki badań nad syntezą i charakterystyką materiału na bazie diselenku molibdenu (MoSe_2), który wykazuje obiecujące właściwości dla zastosowań w superkondensatorach oraz reakcji wydzielenia wodoru (HER - Hydrogen Evolution Reaction).

Superkondensatory są urządzeniami magazynującymi energię, które łączą wysoką pojemność z szybkim czasem ładowania i długą żywotnością cykli. Materiały takie jak MoSe_2 , dzięki swojej wysokiej powierzchni właściwej oraz doskonałej przewodności elektrycznej, mogą znacznie zwiększyć wydajność superkondensatorów. W naszych badaniach skupiliśmy się na zoptymalizowaniu procesów syntezy MoSe_2 oraz analizie jego właściwości elektrochemicznych, co pozwoliło nam na osiągnięcie wyjątkowo wysokiej pojemności oraz stabilności cyklicznej.

Dodatkowo, MoSe_2 wykazuje duży potencjał jako katalizator w reakcji wydzielenia wodoru (HER), co jest kluczowym procesem w produkcji czystej energii wodorowej. W ramach naszych badań przeanalizowaliśmy efektywność katalityczną MoSe_2 , koncentrując się na jego aktywności, stabilności oraz mechanizmie działania w HER.

Podziękowanie: Podziękowania za finansowanie dla Narodowego Centrum Nauki (projekt Sonata nr 2023/51/D/ST4/00297).



Exploring the Electrochemical Performance of $\text{SnS}_x@\text{C}$ Composites for Sodium-Ion Battery Anodes: Insights from *In-Situ* Raman Spectroscopy

Zuzanna Zarach¹, Mariusz Szkoda¹, Alexander Kempf², Magdalena Graczyk-Zajac^{2,3},
Konrad Trzeciński¹, Ralf Riedel², Andrzej P. Nowak¹

¹Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

²Institute of Materials Science, Technical University of Darmstadt, Peter-Grunberg-Str.2,
Darmstadt 64387, Germany

³EnBW Energie Baden-Württemberg AG, Durlacher Allee 93, Karlsruhe 76131, Germany

Sodium-ion batteries (SIBs) are an emerging field of study that is gaining increasing attention in recent years – researchers are exploring SIBs as a potential alternative to lithium-ion batteries due to the abundance and cost-effectiveness of sodium assets [1]. Thus, in comparison with lithium, this makes SIBs a more economically viable option for large-scale energy storage applications. Also, the exploration of SIBs contributes to diversifying the available energy storage technologies, reducing our dependence on a single dominant system, and thus an extensive research is essential to overcome the existing limitations and optimize their performance for practical applications.

This study investigates the synthesis and characterization of tin sulfide/carbon ($\text{SnS}_x@\text{C}$) composites, utilizing starch as a carbon source, for application as anode materials in SIBs. The $\text{SnS}_x@\text{C}$ composites were synthesized through hydrothermal method, with the subsequent step of pyrolysis at varying temperatures, resulting in distinct physicochemical and electrochemical properties. Preliminary results indicate that while two of the synthesized materials exhibit nearly identical overall characteristics, one demonstrate significantly enhanced stability during electrochemical cycling (see Fig.1).

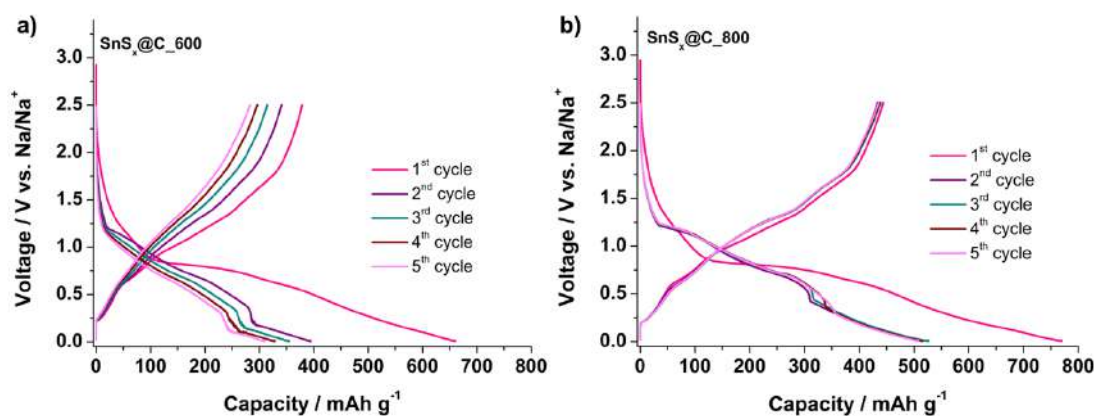


Fig. 1. Galvanostatic charge-discharge curves recorded in 1M NaPF_6 EC:DEC (30:70) + 5% FEC at current density of C/10 for the $\text{SnS}_x@\text{C}$ anode materials pyrolyzed at (a) 600°C and (b) 800°C.

To evaluate the differences in materials stability, the *in-situ* Raman spectroscopy measurements were employed, enabling real-time data acquisition and providing insights into charge storage mechanisms and processes occurring during charge/discharge tests, with the identification of intermediate phases and reaction intermediates. Altogether with the synthesis optimization, the study aimed to determine whether it is possible to optimize interface properties and design metal chalcogenide-based anode materials with enhanced performance and stability.

Acknowledgements: This research was funded by the PRELUDIUM grant (No. 2023/49/N/ST5/01794) from the National Science Centre and we are thankful for their financial support.



Baterie sodowo-jonowe oparte o materiały węglowe i fosforany metali przejściowych

Michał Krajewski, Oskar Grabowski, Marta Chmielniak, Magdalena Winkowska-Struzik
i Andrzej Czerwiński

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: michal.krajewski@uw.edu.pl*

Baterie litowo-jonowe są jednymi z najczęściej wykorzystywanych źródeł zasilania w mikroelektronice, urządzeniach przenośnych, motoryzacji, czy nawet w zastosowaniach stacjonarnych. Wzrost zapotrzebowania na magazyny energii elektrycznej rodzi obawy związane z dostępnością zasobów litu oraz rosnącymi kosztami jego pozyskania. Z tego względu, naukowcy ponownie zwrócili swoją uwagę w kierunku sodu, jako tańszym i łatwiej dostępnym pierwiastku który można wykorzystać w elektrochemicznych źródłach energii [1, 2].

Ogniwa sodowo-jonowe działają na podobnej zasadzie do ogniw litowo-jonowych, gdzie jony Na^+ służą jako nośniki ładunku pomiędzy elektrodą dodatnią a ujemną. Większość materiałów elektrodowych stosowanych w technologii Na-ion pochodzi od ich odpowiedników używanych w ogniwach litowo-jonowych. Jednakże, ze względu na różnice w transporcie jonów, kinetyce reakcji elektrodowych oraz składzie warstwy pasywnej na powierzchni elektrod, istnieje potrzeba przeprowadzenia dogłębnych badań, zanim ogniwa sodowo-jonowe zostaną wprowadzone na rynek baterijny [2].

W wystąpieniu zostaną przedstawione wyniki badań nad układami Na-ion opartymi o związki węgla i fosforanów metali przejściowych. Materiały węglowe na elektrody ujemne, przygotowane w naszym laboratorium, wykazały dobre pojemności właściwe (ok. 200 mAh g^{-1}) oraz wysoką odporność na kolejne cykle ładowania/rozładowania i zastosowanie dużych natężeń prądów rozładowania (odpowiednio powyżej 95% i 50% zachowanej pojemności właściwej). W przypadku elektrody dodatniej, fosforany metali przejściowych otrzymane różnymi metodami syntezy również odznaczały się wysokimi odpornościami na kolejne cykle ładowania/rozładowania i zastosowanie dużych natężeń prądów rozładowania (odpowiednio powyżej 95% i 95% zachowanej pojemności właściwej). Związki o najlepszych właściwościach elektrochemicznych zostały również wykorzystane do skonstruowania pełnego ogniwa sodowo-jonowego o obiecujących parametrach pracy.

Podziękowanie: Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. „Wysokonapięciowe baterie sodowo-jonowe na bazie elektrod z eksfoliowanego grafitu” finansowanego przez NCN w ramach umowy nr 2021/43/D/ST5/01220.

1. Jamesh, M. I., Prakash A. S. *J. Power Sources* **378**, 268-300 (2018).
2. Delmas, C. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1-9 (2018).



Development of lignin-based gel electrolytes for energy storage system

A. Klimek^{1,2,3}, H. Negi³, N. Pakkang³, Y. Uraki³, S. Suzuki³, E. Frackowiak¹

¹Poznan University of Technology, Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznan, Poland

²Universite de Haute-Alsace, Institute de Science des Materiaux de Mulhouse, Mulhouse, France

³Hokkaido University, Research Faculty of Agriculture, Wood Chemistry Laboratory, Sapporo, Japan

e-mail: amelia.klimek@doctorate.put.poznan.pl

Lignin is one of the main components of plant cells and the most abundant aromatic polymer in nature. A distinct type of lignin, i.e., lignosulfonate (LS), is a by-product of the sulfite pulping process in the paper industries. Thus, using lignin-based materials to prepare gel electrolytes is environmentally beneficial and should lower the overall cost of the process. Recently, it was reported that lignin-based gels have high hydrophilic properties and thus make better combinations with selected electrolytes¹. However, the aqueous electrolytes face several problems, i.e., enhanced corrosion, the limited operating voltage of the system (1.23V), and the possibility of leakage. Therefore, a new subgroup of aqueous electrolytes called water-in-salt (WIS) in which the salt is more than the solvent in both mass and volume, is attracting several researchers. Owing to their high concentration, WIS electrolytes effectively mitigate the problem of thermodynamic limitation of water and have a wide voltage range (2-3V)². Hence, our research is dedicated to the development of lignin-based gel electrolytes with hydrophilic characteristics and combination with WIS electrolytes.

For that purpose, two types of lignosulfonates, i.e., LSp, LSpd, and a crosslinker i.e., poly(ethylene glycol) diglycidyl ether (PEO), were used for gel preparation. The obtained solution was cast into a thin layer ~100m and left to stand overnight to get a film. Then, the prepared gel was soaked in selected acetate salts with different concentrations i.e., sodium acetate (1,2,3m), and potassium acetate (1,3,5,7,10,15m). Various physicochemical and electrochemical techniques were utilized for the characterization of prepared gels.

Cryo SEM analysis revealed porous and interconnecting hydrogel networks, which are crucial for high water-in-salt solution uptake and high conductivity. LSp gel has an exceptional ability to uptake a significant amount of water (water uptake=34.8 w/w) thus, the combination with various concentrations of acetate electrolytes was much better than in the case of LSpd gel (water uptake=8.8 w/w). The conductivity of prepared lignin-based gels was in the order of 10^{-3} S/cm at RT, which already represents a very good value for gels utilized in electrical double layer capacitors (EDLCs). Such gels combined with acetate electrolytes were assembled in Swagelok cells and tested using several electrochemical techniques (CV, GCD, EIS). The cyclic performance of such systems did not reveal any redox activity, which proved the stability and mechanical strength of the lignin-based gel electrolyte, which served as well as a separator between the carbon electrodes. In conclusion, the lignin-based gel electrolytes and WIS electrolytes (two-in-one) enhance the safety of the device and environmental sustainability over conventional designs based on fossil-based separators soaked with aqueous electrolytes. Importantly, the gel formula minimizes the possibility of leakage, which highlights the tremendous capability of lignin-based gel electrolytes for application in energy storage devices. Additionally, the effect of salt type and concentration on the uptake of aqueous solution and EDLC performance was clarified.

Acknowledgement: This work has been supported by the Polish National Agency for Academic Exchange (NAWA) under the STER programme, Towards Internationalization of Poznan University of Technology Doctoral School (2022-2024).

1. F. Honda, S. Taira, S. Suzuki, K. Shikinaka, K. Shigetomi, Y. Uraki, *Holzforchung*. 2023, 77, 776-783.
2. S. Azmi, A. Klimek, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta*. 2023, 452, 142347.



Zastosowanie surfaktantów do oznaczania wybranych związków o właściwościach przeciwgrzybiczych na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem

Katarzyna Mielech-Łukasiewicz, Marta Leoniuk, Sylwia Żebrowska

*Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej,
Zakład Analiz Farmaceutycznych i Żywności, ul. Ciołkowskiego 1 K, 15-245 Białystok,
e-mail: mielech@uwb.edu.pl*

Znaczny postęp w chemii medycznej spowodował opracowanie wielu leków, które można bezpiecznie stosować w terapii. W przypadku zakażeń grzybiczych istotną grupę stanowią pochodne azolowe oraz antybiotyki polienowe, które wykorzystywane są w leczeniu powierzchniowych infekcji grzybiczych ale też inwazyjnych grzybic układowych. Szerokie zastosowanie tego typu związków w medycynie oraz różnorodność aktualnie dostępnych preparatów farmaceutycznych stwarza konieczność opracowywania prostych, szybkich i czułych metod ich oznaczania. W literaturze coraz częściej opisywane są nowe procedury elektroanalityczne, wykorzystujące zmiennoprądowe techniki woltamperometryczne oraz nowoczesne materiały elektrodowe. Elektroda diamentowa domieszkowana borem jest atrakcyjna ze względu na niski i stabilny prąd tła, szeroki zakres potencjałów w środowiskach wodnych i niewodnych, wysokie nad napięcie wydzielania tlenu i wodoru, wysoką twardość oraz odporność na zanieczyszczenia. Na odpowiedź prądową elektrody BDD istotny wpływ może mieć sposób jej wstępnego kondycjonowania. Coraz częściej badany jest również wpływ obecności w badanym roztworze środków powierzchniowo czynnych.

Surfaktanty są często wykorzystywane w elektrochemii i chemii elektroanalitycznej. Mogą być adsorbowane na powierzchni elektrod i przekształcać właściwości na granicy faz elektroda/roztwór, a następnie wpływać na procesy elektrochemiczne badanych substancji elektroaktywnych. Środki powierzchniowo czynne mają możliwość zmiany potencjału redoks analizowanych substancji, współczynnika przenoszenia ładunku oraz współczynnika dyfuzji [1]. Związki te są używane w celu poprawy wydajności elektrochemicznej dużej liczby związków, a w konsekwencji do zwiększania czułości i selektywności odpowiedzi elektrochemicznej na konkretny analit. Ponadto, w porównaniu z elektrodami modyfikowanymi, metody z udziałem surfaktantów są prostsze i niedrogi.

W związku z powyższym celem badań było opracowanie nowych metod oznaczania wybranych związków przeciwgrzybiczych (natamycyny i pozakonazolu) na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem w obecności surfaktantów. Dobrano odpowiednie parametry wpływające na proces elektrotleniania analizowanych związków, np. rodzaj i pH elektrolitu podstawowego, rodzaj i stężenie surfaktanta. Zaproponowane czułe metody z wykorzystaniem zmiennoprądowej techniki woltamperometrycznej (SWV), pozwoliły na oznaczanie wybranych związków przeciwgrzybiczych w próbkach modelowych oraz rzeczywistych [2].

1. G.K. Ziyatdinova, E.R. Ziganshina, H.C. Budnikov, J. Anal. Chem., 2012, 67, 869–879.
2. K. Mielech-Łukasiewicz, M. Leoniuk, Microchemical J. 2019, 159, 105570.



Investigation of electrochemical sensing behaviour of PdNPs/4AP N-GQDs (palladium nanoparticles/4-aminophenol nitrogen-graphene quantum dots) nanocomposite

Sultan Yagmur-Kabas

*Çanakkale Onsekiz Mart University, Lapseki Vocational School
e-mail: syagmur@comu.edu.tr*

In the present study, a novel electrochemical sensor based palladium nanoparticles/4-aminophenol nitrogen-doped graphene quantum dots (PdNPs/4AP N-GQDs) nanocomposite was synthesized. After the nanocomposite material was characterized by several methods, band gap energy (EGAP) and LUMO-HOMO levels and specific capacitance rates were calculated using cyclic voltammetry (CV) technique. For further studies, the nanocomposite material was used for the modification of glassy carbon electrode (GCE) and the electrochemical studies of dopamine on the PdNPs/4AP N-GQDs nanocomposite modified GCE were carried out using DPV (differential pulse voltammetry) and CV methods. The new electrode showed a good sensitivity and electrocatalytic activity for dopamine detection. Furthermore, the linear calibration range was calculated as 250 pM - 10nM with 21pM LOD (limit of detection). Lastly, dopamine selectivity of PdNPs/4AP N-GQDs modified GCE was evaluated in the existence of varied bioactive matters and despite interfering substances, new electrochemical sensor still showed dopamine selectivity.

1. J. Wang, B. Yang, J. Zhong, B. Yan, K. Zhang, C. Zhai, Y. Shiraishi, Y. Du, P. Yang, J. Colloid Interface Sci. 2017, 497, 172–180.
2. S. Gupta, T. Smith, A. Banaszak, J. Boeckl, Nanomaterials. 2017, 7, 301.
3. J. Yu, T.H. Kim, J. Electrochem. Sci. Technol. 2017, 8, 274–281.
4. S. Zhao, Z. Guo, K. Yan, S. Wan, F. He, B. Sun, G. Wang, Energy Storage Mater. 2021, 34, 716–734.
5. Y. Wang, S. Gan, J. Meng, J. Yang, J. Li, H. Liu, L. Shi, L. Chen, J. Phys. Chem. C. 2021, 125, 1190–1199.
6. X. Gong, J. Yang, K. Yao, Y. Li, G. Pan, X. Ge, R. Xing, Journal of Nanomaterials. 2023,
7. W.T. Jiang, L. Di Zhang, W.Q. Zhao, Y.Y. Zhou, Y. Zhang, G.Y. Zhang, Ferroelectrics. 2022, 594, 144–150.



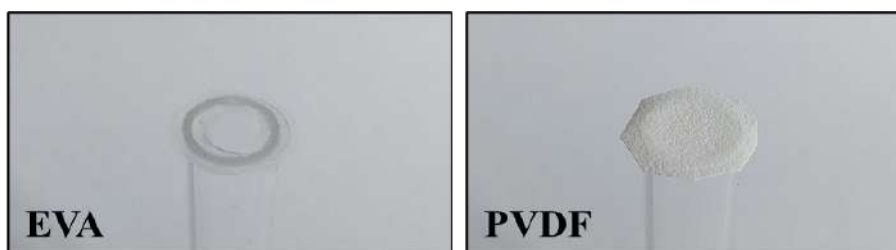
Wytwarzanie membran z tworzyw sztucznych jako potencjalnych sensorów elektrochemicznych

Emilia Powalka^{1,2}, Karolina Sobczak¹, Łukasz Półtorak¹, Konrad Rudnicki¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii

²Studenckie Koło Naukowe Chemików „Orbital” Uniwersytetu Łódzkiego
e-mail: emilia.powalka@edu.uni.lodz.pl

Celem niniejszych badań było wytworzenie membran z tworzyw sztucznych, które posłużą jako sensory elektrochemiczne. Przygotowane membrany zostały wykorzystane w celu zminiaturyzowania powierzchni granicy międzyfazowej w specjalistycznym naczynku do badań ITIES (z ang. Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solutions). Ta czynność umożliwiła poprawienie parametrów analitycznych standardowej procedury badawczej ITIES ze względu na mniejszy wpływ prądu pojemnościowego, nieskompensowanego spadku omowego, jak również zwiększony przepływ dyfuzyjny^{1,2}.



Rys. 1. Zdjęcia folii termozgrzewalnej (EVA) oraz polifluorku winylidenu (PVDF).

Eksperymenty zostały przeprowadzone za pomocą voltamperometrii przeniesienia jonu ITV (z ang. Ion Transfer Voltammetry), którą wykorzystano do śledzenia procesu przejścia jonów zachodzącego na granicy dwóch niemieszających się ze sobą cieczy (woda | 1,2-dichloroetan). Materiały użyte do przygotowania membran to folia termozgrzewalna (EVA) oraz polifluorek winylidenu (PVDF). Podczas badań z użyciem jonu modelowego TEA⁺ (kation tetraetyloamoniowy) wykryto sygnały elektrochemiczne, które przypisano przenoszeniu jonów przez granicę ciekową. Wykorzystane materiały przeanalizowano za pomocą profilometrii optycznej 3D oraz zbadano kąty zwilżalności. Ponadto sprawdzono ich skład przy użyciu spektroskopii w podczerwieni.

Podziękowanie: Badania sfinansowano ze środków VIII Edycji Studenckich Grantów Badawczych Uniwersytetu Łódzkiego.

1. S. Liu, Q. Li, Y. Shao *Electrochemistry at micro- and nanoscopic liquid/liquid interfaces* Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 2236-2253
2. Z. Koczorowski, Z. Figaszewski, A. D. Petelska *Elektrochemia ciekowych granic fazowych*, 2011, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego



Elektroanalityczne monitorowanie stężenia substancji aktywnej uwalnianej z systemu wytworzonego technologią druku 3D

Olga Szymaniec, Karolina Kwaczyński, Łukasz Półtorak

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Zakład Elektroanalizy i Elektrochemii
e-mail: olga.szymaniec@edu.uni.lodz.pl*

Skóra uznawana jest za największy ludzki organ, jednocześnie odgrywając ważną rolę obronną przeciwko drobnoustrojom i ksenobiotykom. Niektóre substancje chemiczne zawarte w lekach i kosmetykach przenikają przez warstwy skóry na drodze dyfuzji biernej, powodując lokalne lub rzadziej ogólnoustrojowe niepożądane skutki. Z tego powodu obszar ich działania powinien być ściśle określony. Stale rozwijająca się technologia druku 3D stwarza nowe możliwości do produkcji materiałów biomedycznych, stosowanych w kuracjach chorób skóry.¹ Technika ta umożliwiła wytwarzanie implantów² czy też mikroigieł³, służących do docelowego dostarczania substancji aktywnych. Aplikacyjność druku 3D do zastosowań medycznych/kosmetycznych nadal jest na niskim poziomie, ze względu na ograniczoną ilość materiałów drukowalnych, trwający rozwój technologii druku materiałami lepkimi/reologicznymi oraz stosunkowy wczesny etap rozwojowy tej metodologii.⁴

Celem niniejszych badań jest zoptymalizowanie procesu druku materiałami hydrożelowymi, będącymi mieszkanką żelatora oraz substancji aktywnych elektrochemicznie, również występujących w preparatach kosmetycznych. Układy te zostały skorelowane z wydrukowanym układem pomiarowych, którego celem było elektroanalityczne śledzenie stężenia substancji uwalnianej w układzie hydrożelowym. Wydruki zostały scharakteryzowane przy pomocy metod elektrochemicznych i mikroskopowych. Działanie wytworzonego hydrożelu zostało przetestowane poprzez monitorowanie zmian stężenia składnika aktywnego elektrochemicznie w hydrożelu po zadanym czasie.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z środków VIII edycji Studenckich Grantów Badawczych UŁ.

- 1 R.F. de Oliveira et. al., *Pharmaceutics* 2021, 13, 1946.
2. K. Varaprasad et. al., *Carbohydr. Polym.* 2020, 236, 116025.
3. S.N. Economidou et. al., *Micromachines* 2021, 12, 117.
4. Y. Jiao et. al., *Cosmetics* 2022, 9, 115.



Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne o właściwościach redoks dla zastosowań kondensatorów hybrydowych – charakterystyka fizykochemiczna i elektrochemiczna.

Aleksandra A. Mroziewicz, Magdalena Skunik-Nuckowska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: a.mroziewicz2@student.uw.edu.pl

Rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną stawia ogromne wymagania, zarówno co do sposobu jej wytwarzania, jak również jej magazynowania. Wśród magazynów energii na szczególną uwagę zasługują kondensatory elektrochemiczne, które wyróżniają się na tle pozostałych magazynów przede wszystkim szybkością dostarczania ładunku tj. zwiększoną gęstością mocy. Jednak gromadzona przez nie energia jest nieporównywalnie niższa niż dla magazynów chemicznych (baterii), stąd obserwuje się rosnące zainteresowanie kondensatorami hybrydowymi, stanowiącymi oddzielną klasę tych urządzeń. Ze względu na mieszany mechanizm gromadzenia ładunku, tj. elektrostatyczny (w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz elektrolit/elektroda porowata) oraz faradajowski (w wyniku reakcji redoks materiału elektrody bądź elektrolitu), znaczącej poprawie ulegają właściwości pojemnościowo-energetyczne urządzenia. Wykorzystanie elektrolitu o właściwościach redoks stanowi jedną ze strategii hybrydyzacji kondensatora. To od jego właściwości fizykochemicznych (lepkości, przewodnictwa, stałej dielektrycznej) oraz stabilności zależą parametry kondensatora, dlatego tak ważny jest dobór jego składu. Jednym z rodzajów elektrolitów wpisujących się w nurt ekologicznych, „zielonych” rozwiązań potrzeb magazynowania energii stanowią rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (*Deep Eutectic Solvents*, DESs), które zostały wyodrębnione w odpowiedzi na wysoko kosztowne, higroskopijne i super lepkie ciecze jonowe (ILs). Idea rozpuszczalników głęboko eutektycznych jest związana z tworzeniem oddziaływań typu donor-akceptor (HBD:HBA) wiązania wodorowego w ściśle zdefiniowanym stosunku molowym, nie tylko między substancjami organicznymi, ale również mieszanymi organiczno-nieorganicznymi, dwu-, trój- i wieloskładnikowymi. Oddziaływania te przekładają się na skalę makroskopową, nadając mieszaninom unikalnych właściwości, m.in. obniżeniu (depresji) ulega temperatura topnienia, w porównaniu charakterystycznej dla wyjściowych składników. W niniejszych badaniach podjęto się syntezy i charakterystyki mieszanin DESs o właściwościach redoks otrzymanych na bazie soli jodkowych jako akceptora wiązania wodorowego (HBA) i glikolu propylenowego jako donora (HBD) oraz ich zastosowania w roli elektrolitu kondensatora. Pozwoliło to na konstrukcję układów o podwyższonej gęstości energii (w odniesieniu do systemów opartych o mechanizm elektrostatyczny), co możliwe było dzięki udziałowi odwracalnym procesom redoks DES (I^-/I_n^-) na granicy faz elektroda/elektrolit. Zbadany został wpływ kationu metalu alkalicznego (Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+) jak również skład DESu (stosunek molowy HBA:HBD) na charakterystykę kondensatora,. Wyniki badań elektrochemicznych skorelowano z charakterystyką fizykochemiczną mieszanin na podstawie pomiarów zmian lepkości i przewodności w funkcji temperatury (25–100°C), badań spektroskopowych oraz miareczkowania Karla-Fishera. W celu optymalizacji otrzymanych mieszanin, ich skład poddano modyfikacji poprzez domieszkowanie mniej lepkiem rozpuszczalnikiem, o wyższej niż glikol propylenowy, stałej dielektrycznej, tj. wodą w ściśle dobranej zawartości procentowej (0.5, 1, 2, 5, 10%). Tak domieszkowane elektrolity zostały scharakteryzowane elektrochemicznie, również w podwyższonej temperaturze.

1. L. H. Xu, D. Wu, Y. W. Zhu, X. Y. Chen, Z. J. Zhang, *J Energy Storage* 48 (2022) 103955, DOI:10.1016/j.est.2022.103955



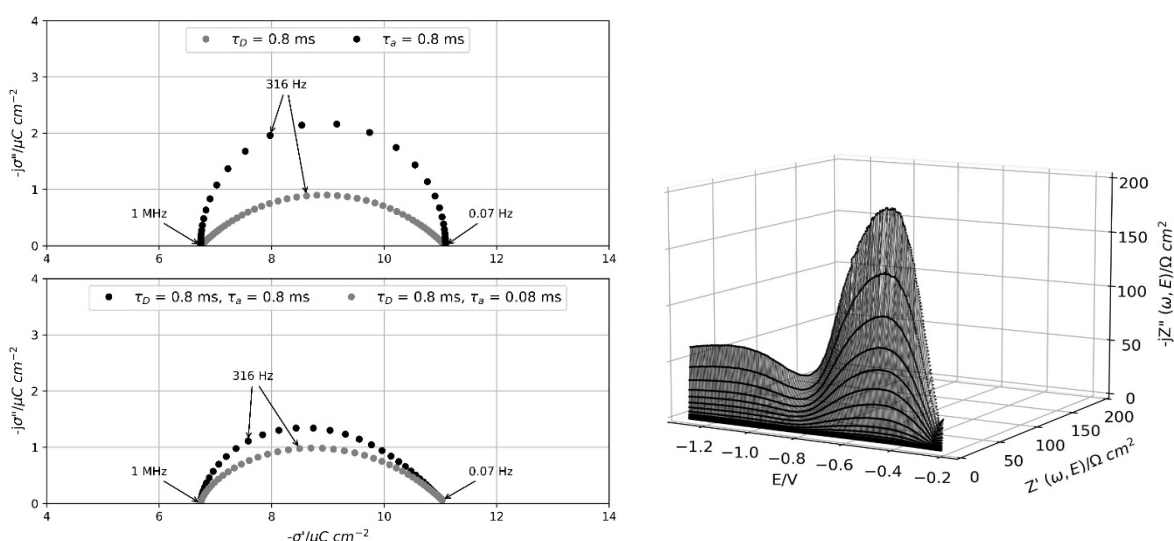
Widma zespolonej gęstości ładunku powierzchniowego jako nowy sposób analizy układów elektrochemicznych

Anna Karólkowska, Kazimierz Darowicki, Szymon Wysmulek

Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
e-mail: anna.karolkowska@pg.edu.pl

Gęstość ładunku powierzchniowego (σ) jest wielkością bezpośrednio związaną z pojemnością różniczkową. Dotychczasowe doniesienia literaturowe przedstawiały obie te wielkości w postaci wykresów zależności od potencjału elektrody, tj. krzywych ładunkowych σ -E bądź pojemnościowych C-E, a także widm pojemności różniczkowej. Analiza owych krzywych dostarcza cennych informacji na temat adsorpcji substancji organicznych, m.in. poprzez wyznaczenie potencjałowych zakresów adsorpcji i desorpcji cząsteczek, potencjału ładunku zerowego czy obserwację zmian ładunku powierzchniowego. Kształt widma informuje o procesie kontrolującym szybkość adsorpcji. W trakcie prezentacji przedstawiona zostanie procedura tworzenia oraz analizy zespolonych widm gęstości ładunku powierzchniowego jako nowy sposób analizy różnorodnych układów elektrochemicznych.

Opracowanie procedury analizy nowoutworzonego widma oparto na symulacji zespolonych widm impedancyjnych, pojemnościowych oraz ładunkowych odzwierciedlających adsorpcję substancji organicznej. Przedstawiony zostanie wpływ szybkości procesu dyfuzji cząsteczek oraz szybkości adsorpcji na kształt poszczególnych widm. Przygotowane symulacje zostaną następnie zestawione z wynikami analizy kinetyki adsorpcji heksanolu na rtęci, którą przeprowadzono za pomocą Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS). Uzyskane spektrogramy impedancyjne przeanalizowano za pomocą odpowiednio dobranego obwodu zastępczego, co pozwoliło na dogłębną analizę zależności poszczególnych parametrów obwodu od potencjału elektrody. Spektrogramy impedancyjne poddano opracowanej procedurze wyznaczania widm pojemnościowych oraz ładunkowych. Przeprowadzone analizy umożliwiły obserwację zmiany procesu kontrolującego adsorpcję heksanolu oraz separację pojemności podwójnej warstwy elektrycznej (C_{DL}) od pseudo pojemności wywołanej desorpcją cząsteczki. Kluczowym aspektem przeprowadzonych pomiarów, zwłaszcza w perspektywie przyszłych analiz, jest możliwość separacji ładunku związanego z C_{DL} oraz z pseudo pojemnością.



Rys.1 (a) Symulowane widma zespolonej gęstości ładunku powierzchniowego. (b) Spektrogram impedancyjny elektrody rtęciowej w 1M KCl z dodatkiem 2mM heksanolu.



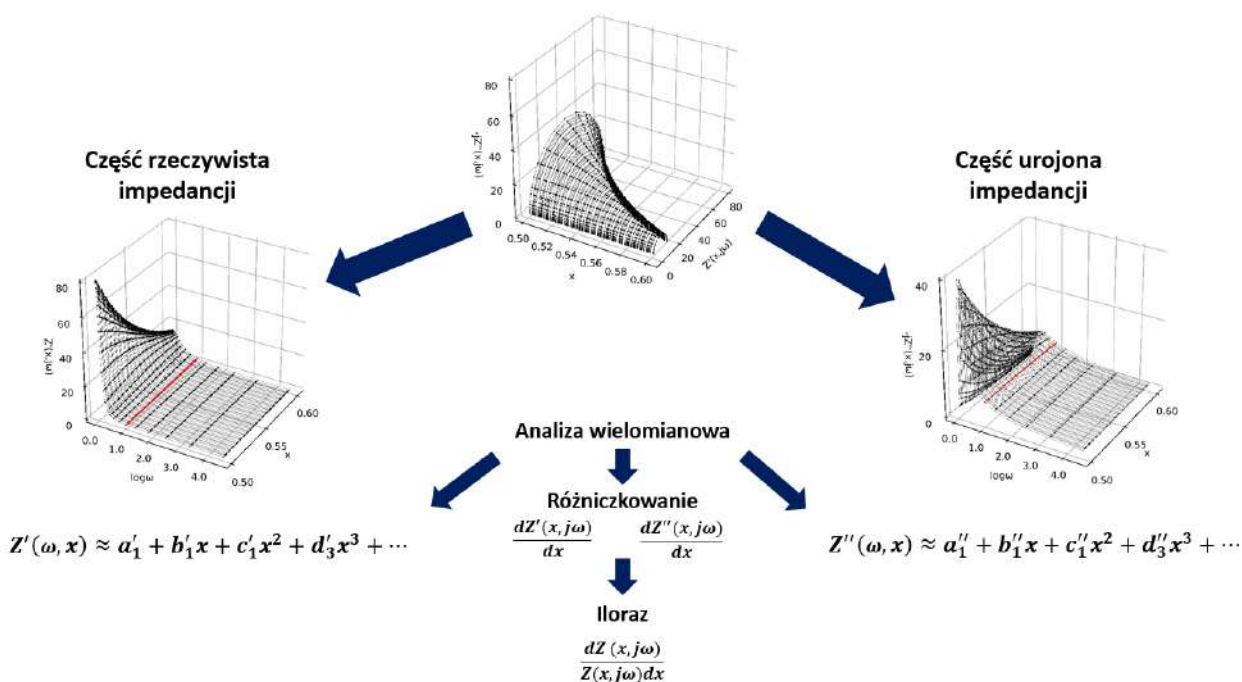
Nowe impedancyjne charakterystyki częstotliwościowe – różniczkowa i względna impedancja

Szymon Wysmulek, Kazimierz Darowicki, Anna Karólkowska

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej,
ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska, Budynek Wydziału Chemicznego nr „C”.
e-mail: szymon.wysmulek@pg.edu.pl

Techniki impedancyjne stanowią nieodłączny element badań elektrochemicznych. Technika Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (EIS) jest szeroko stosowaną techniką pomiarową. Sprawilo to, iż jest ona również dobrze poznaną techniką. EIS doczekała się unowocześnionej wersji – Dynamicznej Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (DEIS). Technika ta stworzyła możliwości pomiarów procesów niestacjonarnych w sposób quasi-stacjonarny. Jej rozwój stał się podstawą do kolejnych unowocześnień.

Niniejsza prezentacja porusza zagadnienie analizy spektrogramów DEIS w odmienny sposób, albowiem impedancję można rozpatrywać zarówno w funkcji zmiennej niezależnej (np. czas, gęstość prądu, potencjał itp.) jak i w funkcji częstotliwości. Analizując częstotliwościowe zmiany impedancji uzyskano możliwość wykonywania operacji matematycznych w odniesieniu do całych spektrogramów. Dzięki nietypowemu podejściu do analizy omawianych danych impedancyjnych uzyskano możliwość wyprowadzenia dwóch zagadnień w dziedzinie impedancji: impedancji różniczkowej oraz impedancji względnej. Wystąpienie poruszy kwestie teoretycznych rozważań odnośnie wspomnianych koncepcji, przedstawiony zostanie sposób otrzymywania spektrogramów impedancji różniczkowej oraz spektrogramów impedancji względnej, a także omówione zostaną kwestie przysparzające problemy oraz możliwe ich rozwiązania. Przedstawione zostaną potencjalne możliwości aplikacyjne obu impedancji oraz zalety ich implementacji do rozważań nad układami elektrochemicznymi.



Rys. 1. Skrócony schemat analizy wielomianowej prowadzącej do otrzymania impedancji różniczkowej i impedancji względnej.

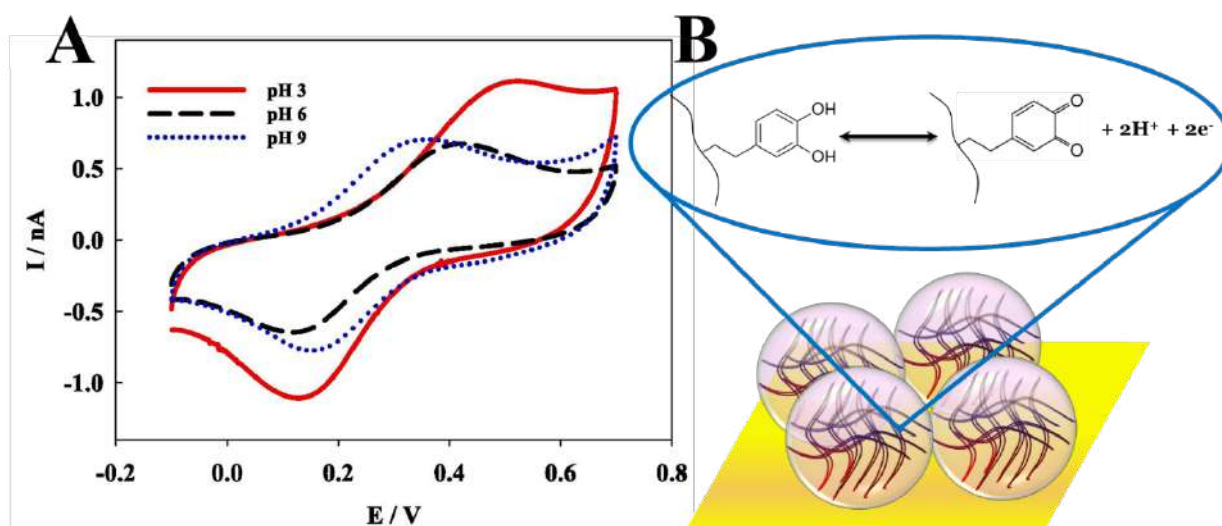


Monowarstwy elektroaktywnych mikrożeli na powierzchniach elektrod do elektrochemicznego pomiaru pH

Kamil Marcisz, Klaudia Kaniewska, Jan Romański, Zbigniew Stojek, Marcin Karbarz

Uniwersytet Warszawski Wydział Chemii, ul. Ludwika Pasteura 1, 02-093 Warszawa.
e-mail: kmarcisz@chem.uw.edu.pl

Środowiskowo czułe mikrożele polimerowe to unikatowe materiały, które zakotwiczone na powierzchniach elektrod mogą znacząco zwiększyć możliwości ich potencjalnych zastosowań. Z powodzeniem udało nam się otrzymać elektroaktywny, pH-czuły mikrożel na bazie kwasu akrylowego oraz pochodnej dopaminy. Jako czynnik sieciujący zastosowaliśmy *N,N'*-bis(akryloilo)cystynę, która w swojej budowie zawiera mostek disiarczkowy. Do syntezy mikrożeli wykorzystaliśmy destylacyjną polimeryzację strąceniową, w wyniku której otrzymaliśmy sfery mikrożelowe o gładkiej powierzchni i średnicy około 400 nm. Obecność grup dopaminowych w sieci polimerowej potwierdziliśmy za pomocą woltamperometrii cyklicznej oraz spektroskopii NMR. Zależność średnicy hydrodynamicznej mikrożelu od pH zbadaliśmy przy pomocy techniki dynamicznego rozpraszania światła. Obecność grup -S-S- w budowie mikrożelu wykorzystaliśmy do modyfikacji powierzchni elektrody złotej poprzez chemisorpcję. Proces modyfikacji powierzchni elektrody monitorowaliśmy z użyciem techniki mikrowagi kwarcowej. Następnie, otrzymany mikrożel został pomyślnie zakotwiony na powierzchniach regularnej elektrody dyskowej jak również na powierzchni mikroelektrody. Właściwości elektrochemiczne zmodyfikowanych elektrod zbadaliśmy z wykorzystaniem technik prądowych. Okazało się, że elektrody pokryte monowarstwą mikrożeli, poprzez obecność w sieci polimerowej pochodnej dopaminy, wykazują potencjalnie przydatne właściwości do pomiarów pH. Modyfikacja powierzchni mikroelektrod z wykorzystaniem środowisko-czułej i elektroaktywnej monowarstwy mikrożelu jest nowatorskim oraz innowacyjnym podejściem, które może znaleźć w przyszłości zastosowanie w konstrukcji miniaturowych sensorów lub biosensorów elektrochemicznych.



Rys. 1. A) Woltamperogramy zarejestrowane w różnych pH z wykorzystaniem mikroelektrody złotej zmodyfikowanej monowarstwą elektroaktywnego mikrożelu. B) Schemat zmodyfikowanej elektrody do elektrochemicznych pomiarów pH.

Podziękowanie: Wyniki zostały otrzymane w ramach projektu badawczego o nr. 2021/43/D/ST5/01082 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.



Pochodne porfiry i tertiofenu – nowoczesne wielofunkcyjne materiały elektrochromowe

Magdalena Zawadzka^{1,2}, Paweł Wagner³, Sandra Pluczyk-Małek^{1,2}, Mieczysław Łapkowski^{1,2,4}

¹Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska,
ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice, Polska

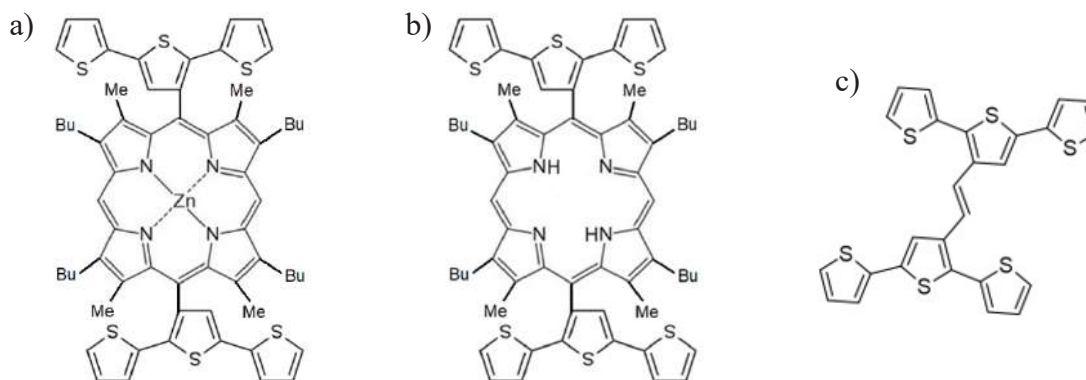
²Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, Polska

³Intelligent Polymer Research Institute, ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, AIIM
Facility, Innovation Campus, University of Wollongong, Squires Way, Wollongong, NSW, 2500, Australia

⁴Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. Skłodowskiej-Curie 34, 48-819 Zabrze, Polska
e-mail: magdalena.zawadzka@polsl.pl

W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania elektroaktywnymi materiałami organicznymi funkcjonalizowanymi pochodnymi tiofenu. Ich zaletami są zdolność do szybkiej i odwracalnej reakcji na napięcie elektryczne, stabilność elektrochemiczna w szerokim zakresie stosowanego potencjału oraz absorpcja promieniowania elektromagnetycznego, zarówno ultrafioletu jak i światła widzialnego. Znalazły one zastosowanie w elektronice organicznej i optoelektronice, np. wyświetlaczach i ogniwach słonecznych [1]. Z kolei porfiryny to związki zawierające cztery pierścienie pirolowe połączone mostkami metinowymi, stosowane m.in. w fotomedycynie w charakterze fotouczulaczy [2]. Mogą być poddawane metalacji i substytucji podstawnikami organicznymi, dzięki czemu możliwa jest modyfikacja ich właściwości, a w efekcie uzyskanie materiału zdolnego do odwracalnej zmiany barwy pod wpływem napięcia i wykorzystanie go w urządzeniach elektrochromowych.

W badaniach przeanalizowano wpływ pierścienia porfiryнового oraz kationu cynku na właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne pochodnych porfiry i tertiofenu. Warstwy materiałów osadzono stosując elektropolimeryzację. Analizy elektrochemiczne przeprowadzono metodą woltamperometrii cyklicznej, a charakterystykę spektroelektrochemiczną wykonano za pomocą spektroelektrochemii UV-VIS oraz EPR. Badania te pozwoliły na ocenę stabilności związków, odwracalności zachodzących procesów redoks oraz wpływu potencjału elektrycznego na właściwości optyczne materiałów.



Rys. 1. Wzory strukturalne związków: a) WMC-36, b) WMC-37, c) GEC-610.

1. Klauk, H. *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
2. Falk, J.E. *Porphyrins and Metalloporphyrins*; Smith, K.M. (Ed.); Elsevier: Amsterdam, 1975.



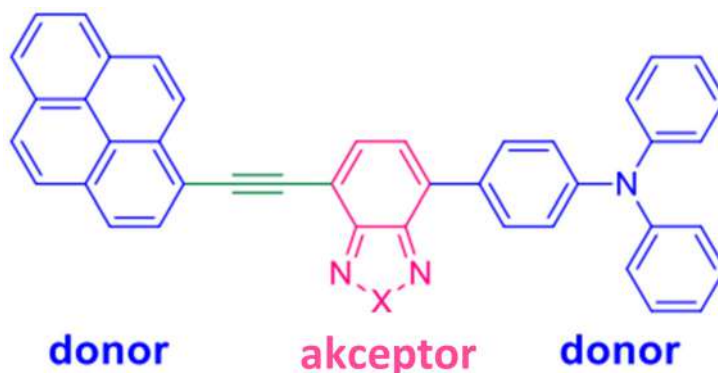
Elektrochromizm i elektrofluorochromizm związków o strukturze D-A-D oraz D-D-D

Kacper Muras, Monika Wałęsa-Chorab

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: kacmur1@amu.edu.pl

W ostatnich latach elektronika organiczna przyciąga dużą uwagę ze względu na możliwość łatwej modyfikacji struktury związków stosowanych jako aktywne materiały, niskie koszty produkcji oraz możliwość tworzenia przezroczystych, gietkich i lekkich urządzeń. Jedną z grup urządzeń elektronicznych są urządzenia elektrochromowe oraz elektrofluorochromowe. Związki elektrochromowe, dzięki swojej zdolności do zmiany koloru pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia elektrycznego, znajdują szerokie zastosowanie w nowoczesnych wyświetlaczach, inteligentnych oknach oraz urządzeniach optycznych. Z kolei związki elektrofluorochromowe, które emitują światło pod wpływem zmiany potencjału elektrycznego, mogą być kluczowe w rozwoju nowych typów wyświetlaczy, czujników oraz urządzeń optoelektronicznych.

W ramach niniejszym wystąpieniu zostanie przedstawiona synteza trzech związków organicznych: dwóch o strukturze donor-akceptor-donor (Rys. 1)¹ oraz jeden donor-donor-donor,² które wykazują interesujące właściwości elektrochromowe i elektrofluorochromowe.



Rys. 1. Struktura asymetrycznej cząsteczki o strukturze D-A-D.

Porównano właściwości elektrochromowe i elektrofluorochromowe wybranych cząsteczek, uwzględniając ich potencjalne zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych. Stwierdzono, że struktura cząsteczek ma kluczowy wpływ na ich właściwości, a połączenie właściwościelektrochromowych i elektrofluorochromowych w jednym materiale może prowadzić do powstania nowych, zaawansowanych materiałów. Nasze badania otwierają drogę do dalszego rozwoju elektroniki organicznej i tworzenia bardziej efektywnych, wszechstronnych urządzeń.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach grantu NCN: UMO-2019/34/E/ST5/00103.

1. Muras, K.; Kubicki, M.; Wałęsa-Chorab, M. Benzochalcodiazole-Based Donor-Acceptor-Donor Non-Symmetric Small Molecules as Dual-Functioning Electrochromic and Electrofluorochromic Materials. *Dyes and Pigments* **2023**, 212, 111098. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111098>.
2. Wałęsa-Chorab, M.; Muras, K.; Filiatrault, H. L.; Skene, W. G. Suitability of Alkyne Donor- π -Donor- π -Donor Scaffolds for Electrofluorochromic and Electrochromic Use. *J. Mater. Chem. C* **2022**. <https://doi.org/10.1039/D1TC03388C>.



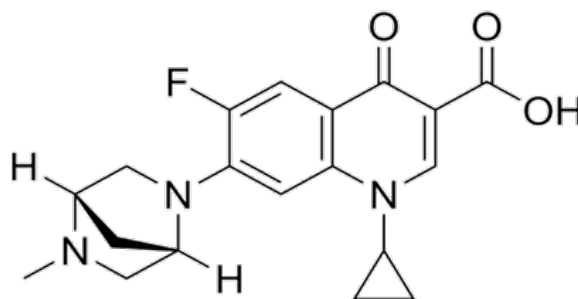
Badanie procesu kompleksowania danofloksacyny z wybranymi jonami metali wielowartościowych.

Aleksandra Grzeszczak, Konrad Rudnicki, Karolina Sobczak, Łukasz Półtorak

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, *Electrochemistry@Soft Interfaces Team*,
e-mail: aleksandra.grzeszczak@edu.uni.lodz.pl

Danofloksacyna (DANO) to syntetyczny fluorochinolon, stosowany jako lek przeciwbakteryjny głównie u kurcząt, bydła i świń w celu leczenia chorób układu oddechowego. W przypadku niecałkowitego wydalenia DANO z ciała zwierzęcia istnieje ryzyko, że przedostanie się ona do organizmu ludzkiego w spożywanych produktach mięsnych. Wówczas DANO traktowana jest jako toksyna i jej obecność ma wpływ na układ nerwowy, wątrobę, mięśnie i skórę człowieka^[1,2].

Celem prezentowanej pracy było elektrochemiczne badanie procesu kompleksowania DANO z wybranymi jonami metali wielowartościowych na spolaryzowanej granicy dwóch niemieszających się ze sobą roztworów elektrolitów (z ang. ITIES – Interface Between Two Immiscible Electrolyte Solutions) przy użyciu techniki voltamperometrii przeniesienia jonu (ITV).



Rys. 1. Wzór strukturalny danofloksacyny.

Podziękowanie: Badania finansowane z grantu uzyskanego podczas VIII Edycji Studenckich Grantów Badawczych Uniwersytetu Łódzkiego.

1. B. Hussain, M. Yüce, N. Ullah, H. Budak, Bioconjugated nanomaterials for monitoring food contamination, *Nanobiosensors*, 2017, 8, 99-138
2. J. Heyrovský, ELECTROCHEMISTRY AT THE INTERFACE BETWEEN TWO IMMISCIBLE ELECTROLYTE SOLUTIONS (IUPAC Technical Report), 2004



Badanie elektrochemicznego sprzęgania jednostki perymidyny

Patryk Janasik, Małgorzata Czichy, Dawid Janasik, Mieczysław Łapkowski

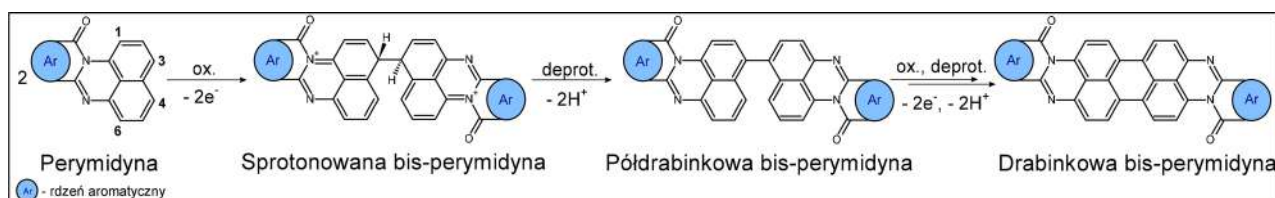
Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Strzody 9, 44-100, Gliwice

Politechnika Śląska, Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice

e-mail: patryk.janasik@polsl.pl

Kluczem rozwoju organicznej optoelektroniki jest poszukiwanie nowych materiałów półprzewodnikowych, które umożliwią konkurencyjność wobec tych istniejących bądź zapewnią unikatowe własności. Nasz zespół w ostatnim czasie odkrył nową jednostkę ulegającą elektrochemicznemu sprzęganiu – perymidynę¹⁻⁴: Niniejsza praca koncentruje się na zrozumieniu mechanizmów elektropolimeryzacji związków perinonowych zawierających jednostkę perymidyny. Dotychczasowe badania wskazują, że w zależności od rodzaju układu perinonowego, perymidyna może ulegać procesom, w których dominują sprotonowane wiązania, szczególnie przez pozycję 1, a także sprzęganie do jednostek z wiązaniami odprotonowanym. Kluczowym zagadnieniem było zatem wykazanie połączeń półdrabinkowych oraz drabinkowych z udziałem pozycji 3 i 4, a szczególnie powiązanie obecności systemu z konkretnym układem redoks wykazywanym na woltamperogramach aktywności redoks polimeru perymidynowego.

W przedstawionych badaniach szczególną uwagę poświęcono związkom zawierającym pojedynczą jednostkę perymidyny, które mogą ulegać jedynie dimeryzacji. Analizie fizykochemicznej poddaliśmy mieszaninę po procesie elektrosprzęgania 14*H*-benzo[4,5]izochino[2,1-*a*]perymidyn-14-onu, jako związku modelowego. Przy użyciu technik spektroskopowych oraz połączeniu pomiarów elektrochemicznych i obliczeń kwantowo-chemicznych wykazano, że perymidyna podlega utleniającemu sprzęganiu, a następnie deprotonacji, co prowadzi do tworzenia jednostek półdrabinkowych i drabinkowych z udziałem pozycji 3 i 4 (rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm sprzęgania związków zawierających jednostkę perymidyny.

Strategia elektrosprzęgania związków zawierających jednostkę perymidyny wprowadza innowacyjne podejście do syntezy przewodzących materiałów organicznych. Dzięki integracji podstawników donorowych i akceptorowych, badania te oferują konfigurowalną metodę dostosowywania właściwości polimerów. Projekt ten stanowi znaczący postęp w opracowywaniu zaawansowanych materiałów, kładąc podwaliny pod szereg nowych przewodzących materiałów organicznych o zróżnicowanych właściwościach.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki (NCN) (projekt nr 2021/41/B/ST5/03221).

1. M. Czichy, M. et al., *Dye. Pigment.*, 2020, 178, 108309.
2. M. Czichy, M. et al., *Electrochim. Acta*, 2021, 137669.
3. M. Czichy, et al., *Materials (Basel)*, 2021, 14.
4. P. Janasik, et al., *Electrochim. Acta*, 2024, 487, 144115.

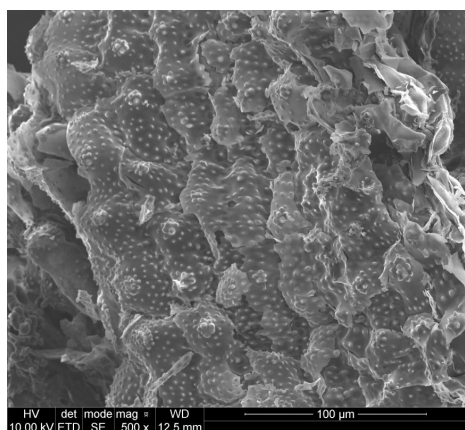


Słoma *cannabis sativa* jako prekursor materiału elektrodowego otrzymanego na drodze pirolizy biomasy do kondensatora elektrochemicznego

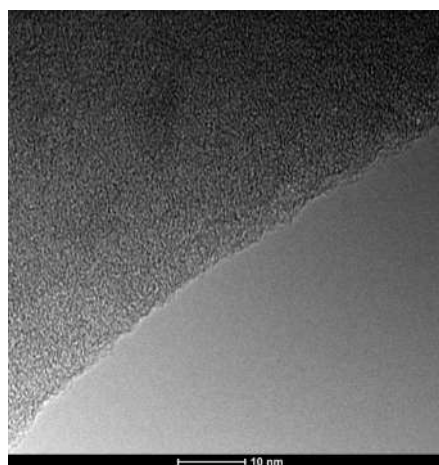
Kornelia Ciurzyńska, Mariusz Szkoda, Anna Lisowska-Oleksiak

Politechnika Gdańska Wydział Chemiczny, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Rosnące zapotrzebowanie na urządzenia elektrochemiczne do magazynowania energii: ogniwa litowe, ogniwa litowo-jonowe, ogniwa sodowe, kondensatory elektrochemiczne, urządzenia hybrydowe wynika z globalnej konieczności ograniczenia użycia paliw kopalnych. W ważnej gałęzi gospodarki jaką jest energetyka rozproszona dostępność magazynów elektrochemicznych stymuluje podaż i popyt w sektorze. Wszystkie surowce do wytwarzania wysokoenergetycznych ogniw czy też do kondensatorów wysokiej mocy są surowcami strategicznymi, w tym również grafit. Dostępność niezbędnego grafitu, jako składnika elektrod jest ograniczona. Węgłe sp^2 o budowie 3D są też prekursorami pożądanych węgli 2D w elektrochemicznych magazynach energii elektrycznej. Proces pirolizy biomasy w kontrolowanych warunkach może dostarczyć poszukiwanego materiału przewodzącego. Jednym ze znanych źródeł jest biomasa pozostała po uprawie konopi *cannabis sativa* [1]. Roślina *cannabis sativa* jest wykorzystywanym produktem rolnym w produkcji olejów do celów kosmetycznych i spożywczych. Pozbawiony frakcji olejowej odpad - słoma jest zbudowana z biopolimerów - polisacharydów (celuloza, chitozan, skrobia) i białek. Opracowano metodę otrzymywania materiału węglowego i warstw elektrodowych. Słoma *cannabis sativa* po oczyszczeniu mechanicznym poddana została obróbce hydrotermalnej. Proces hydrotermalny zoptymalizowano i najlepsze wyniki uzyskana dla temp 120°C w czasie 4h w obecności utleniaczy i regulatorów pH. Pirolizę w atmosferze Ar przeprowadzono w piecu rurowym. Obraz SEM biomasy i TEM otrzymanego materiału węglowego zaprezentowano na na rys.1 A, B.



A



B

Rys. 1 A). Obraz SEM dla fragmentu łodygi przed obróbką termalną wraz z B) obraz TEM biomasy po pirolizie.

Opracowano sposób wytwarzania warstw na podłożach przewodzących metalicznych. Użycie jonomeru i odpowiedniego lepiszcza uzdatniło przydatność warstw elektrodowych w układach. Testy elektrod przeprowadzono w elektrolitach wodnych i wstępnie w cieczach jonowych.

Podziękowanie: Autorzy dziękują Politechnice Gdańskiej za finansowanie w ramach projektu Technetium 16/1/2024/IDUB/III.4c/Tc.

1. Huanlei Wang et.al. Interconnected Carbon Nanosheets Derived from Hemp for Ultrafast Supercapacitors with High Energy, ACS Nano 2013, 7, 6, 5131–5141; <https://doi.org/10.1021/nn400731g>



Kinetyka i mechanizm elektrowodrodekcyj jonów Bi(III) oraz In(III) w mieszanych roztworach wodno-organicznych: chlorany(VII)/metanol i chlorany(VII)/etanol

Alicja Natalia Pawlak¹, Agnieszka Nosal-Wiercińska¹

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Katedra Chemii Analitycznej

Elektrowodrodekycja jonów metali to proces, w wyniku którego jony metali obecne w elektrolicie podstawowym ulegają redukcji do stanu metalicznego, przy jednoczesnym przepływie prądu elektrycznego przez roztwór¹. W przypadku jonów In(III) i Bi(III) elektrowodrodekycja zachodzi z przeniesieniem trzech elektronów, co sugeruje, że mechanizm tych procesów może być złożony i zawierać szereg etapów pośrednich^{2,3}. Aspekt praktyczny tych procesów elektrowodrodekcyjnych jest m.in. z oczyszczaniem i elektrowytwarzaniem metali czy produkcją powłok ochronnych. Takie procesy przemysłowe cechują się m.in. specyficznymi warunkami, które determinują szybkość reakcji elektrowodrodekcyjnych i wpływają między innymi na jakość otrzymywanych produktów. Kluczowe znaczenie ma zatem monitorowanie kinetyki procesów elektrowodrodekcyjnych metali oraz zrozumienie mechanizmów tych reakcji, aby nieustannie dążyć do rozwoju technologicznego.

Jednym z czynników wpływających na kinetykę procesów elektrowodrodekcyjnych, obok rodzaju zastosowanej elektrody, jest skład elektrolitu podstawowego. W niniejszych badaniach szczególną uwagę poświęcono mieszanim roztworom wodno-organicznym oraz ich wpływie na kinetykę i mechanizm elektrowodrodekcyjnych jonów Bi(III) oraz In(III). Jako elektrolity podstawowe zastosowano roztwory zawierające mieszaniny chloranów(VII) oraz metanolu i etanolu. Elektrode roboczą stanowiła elektroda z cyklicznie odnawialnego, ciekłego amalgamatu srebra (R-AgLAFe), której konstrukcja wyróżnia ją spośród innych elektrod amalgamatowych⁴. Dzięki znacznemu ograniczeniu ilości rtęci zużytej w badaniach, doskonale wpisuje się ona w obecne trendy proekologiczne.

1. Cygański, A.; Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT, Warszawa, 1999.
2. Nosal-Wiercińska, A.; Martyna, M.; Pawlak, A.; Bazan-Woźniak, A.; Pietrzak, R.; Yilmaz, S.; Yağmur Kabaş, S.; Szabelska, A. Kinetics and Mechanism of In(III) Ions Electroreduction on Cyclically Renewable Liquid Silver Amalgam Film Electrode: Significance of the Active Complexes of In(III)—Acetazolamide. *Molecules* 2023, 28, 2942.
3. Nosal-Wiercińska, A.; Martyna, M.; Pawlak, A.; et al.; Application of the nanostructured R-AgLAFe electrode to study the electroreduction process of Bi(III) ions in the presence of N-acetylcysteine. *Appl Nanosci* 13, 2023, 6811–6818.
4. Nosal-Wiercińska, A.; Martyna, M.; Grochowski, M.; Baś, B.; First electrochemical studies on „cap-pair” effect for Bi(III) ions electroreduction in the presence of 2-thiocytosine on novel cyclically renewable liquid silver amalgam film electrode (R-AgLAFe), *J. Mol. Liq.* 2021, 168, 066504.

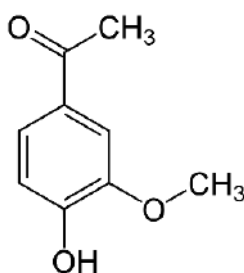


Właściwości elektrochemiczne apocyniny w wodnych roztworach buforowych

Agata Skorupa, Sławomir Michałkiewicz, Magdalena Jakubczyk

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii,
ul. Uniwersytecka 7G, 25-406 Kielce,
e-mail: agata.skorupa@ujk.edu.pl

Apocynina (APO, 4-hydroksy-3-metoksyacetofenon, $C_9H_{10}O_3$, rys. 1) to substancja pochodzenia naturalnego, wyizolowana z korzeni rośliny *Apocynum cannabinum* rosnącej w Himalajach. Strukturalnie przypomina wanilinę, stąd często nazywana jest również acetowanilonem. Znana jest głównie ze swoich właściwości przeciwutleniających i przeciwzapalnych, dzięki czemu znalazła zastosowanie w tradycyjnej medycynie indyjskiej [1].



Rys. 1. Struktura apocyniny

Celem pracy było dobranie optymalnego rodzaju i pH roztworu buforowego oraz zbadanie procesu anodowego utleniania APO. Stanowi to wstęp do opracowania voltamperometrycznej metody jej oznaczania w próbkach rzeczywistych.

Eksperymenty voltamperometryczne prowadzono na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem (BDDE), a w badaniach stosowano voltamperometrię z liniowo zmieniającym się potencjałem (LSV), cykliczną (CV) i pulsową różnicową (DPV).

Stwierdzono, że optymalnym środowiskiem do badania właściwości elektrochemicznych APO jest bufor fosforanowy (PB) o pH 7.3. Z uwagi na niewielką rozpuszczalność APO w wodzie, konieczny był dodatek etanolu w ilości 5% (v/v).

Wykazano, że w takich warunkach APO ulega jednoelektronowemu utlenianiu przy potencjale powyżej 0.50 V vs Ag/AgCl, a proces ma charakter dyfuzyjny i quasiodwracalny.

Uzyskane wyniki, bardzo dobra odtwarzalność rejestrowanych krzywych DPV oraz liniowa zależność $I_p = f(c)$ przy potencjale 0.595 V vs Ag/AgCl wskazują na możliwość zastosowania procesu anodowego utleniania APO do jej voltamperometrycznego oznaczania w próbkach rzeczywistych.

Podziękowanie: Badania finansowane z grantu Rektora UJK numer SUPB.RN.23.256

1. H.M. Anter, I.I.A. Hashim, W. Awadin, M.M. Meshali, Novel anti-inflammatory film as a delivery system for the external medication with bioactive phytochemical "Apocynin". Drug Des. Devel. Ther. 2018, 12, 2981–3001



Woltamperometryczne oznaczanie apocyniny w środowisku kwasu octowego

Agata Skorupa, Sławomir Michałkiewicz, Magdalena Jakubczyk, Karolina Bębacz

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,
Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii,
ul. Uniwersytecka 7G, 25-406 Kielce,
e-mail: agata.skorupa@ujk.edu.pl

Apocynina (APO) jest naturalnym związkiem chemicznym pochodzenia roślinnego o właściwościach przeciwutleniających. Preparaty zawierające APO stosowane są w tradycyjnej medycynie indyjskiej (Ajurwedzie) do leczenia zaburzeń funkcjonowania wątroby oraz serca, a także w stanach zapalnych stawów [1].

Celem pracy było zastosowanie mikroelektrody z włókna węglowego (CF) do opracowania nowej metody oznaczania apocyniny. Biorąc pod uwagę ograniczoną rozpuszczalność APO w wodzie, zastosowano mieszaninę bezwodnego kwasu octowego (AcH) z dodatkiem 20% (v/v) acetonitrylu (AN) i 0.1 M octanu sodu (AcNa) jako elektrolit podstawowy. Technika pomiarową była woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV) w zoptymalizowanych warunkach pomiarowych. Proponowane środowisko pozwala na uzyskanie sygnału DPV przy potencjale 0.925 V vs Ag/AgCl. Anodowe utlenianie APO będące podstawą metody, przebiega z wymianą dwóch elektronów i jednego protonu i jest kontrolowane dyfuzją.

Opracowana procedura charakteryzuje się szerokim zakresem liniowości w zakresie 2.7×10^{-6} – 2.6×10^{-4} M. Granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) określono odpowiednio na 8.9×10^{-7} i 2.7×10^{-6} M. Metodę można uznać za czułą, wykazującą zadowalającą powtarzalność i selektywność oraz dokładność ($R=99.9 - 100.1\%$) i precyzję ($RSD=0.3 - 0.9\%$). Dobrano także odpowiedni rozpuszczalnik do ekstrakcji analitu z materiału roślinnego, którym okazał się acetonitryl oraz zoptymalizowano warunki procesu. Opracowana metoda umożliwiła skuteczne oznaczenie APO w ekstraktach ziołowych i suplementach diety [2].

Dodatkowo bazując na bezpiecznym dla człowieka i środowiska kwasie octowym opracowana metoda oznaczania APO spełnia zasady zielonej chemii. Należy zaznaczyć, że jest to pierwsza metoda woltamperometrycznego oznaczania APO.

Podziękowanie: Badania finansowane z grantu Rektora UJK numer SUPB.RN.23.256

1. H.M. Anter, I.I.A. Hashim, W. Awadin, M.M. Meshali, Novel anti-inflammatory film as a delivery system for the external medication with bioactive phytochemical "Apocynin". *Drug Des. Devel. Ther.* 2018, 12, 2981–3001
2. S. Michałkiewicz, A. Skorupa, M. Jakubczyk, K. Bębacz, Application of a Carbon Fiber Microelectrode as a Sensor for Apocynin Electroanalysis, *Materials* 2024, 17(7), 1593



Woltamperometryczne oznaczanie metyloizotiazolinonu w farbach wodnych

Magdalena Jakubczyk, Sławomir Michałkiewicz, Agata Skorupa

Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach,

Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii.

Ul. Uniwersytecka 7G, 25-406 Kielce, e-mail: magdalena.jakubczyk@ujk.edu.pl

Metyloizotiazolion (MIT) to jeden z najpopularniejszych biocydów, czyli substancji zwalczających drobnoustroje (bakterie i grzyby), która występuje pojedynczo lub w mieszaninie z chlorometyloizotiazolinonem w stosunku 1:3. Doskonała aktywność biobójcza MIT wiąże się z obecnością w jego strukturze grup tiolowych i aminowych powodujących zahamowanie metabolizmu enzymów oraz inaktywację białek strukturalnych drobnoustrojów [1]. Dzięki temu znalazł szerokie zastosowanie jako konserwant w produktach kosmetycznych, środkach czyszczących oraz w przemyśle tekstylnym i celulozowo-papierniczym [2]. Dodaje się go często do różnego rodzaju materiałów budowlanych jak np. kleje, emulsje, żywice oraz do wodnych farb stosowanych do malowania wnętrza [2,3].

Metyloizotiazolion wykazuje działanie uczulające [4]. Dotyczy to zwłaszcza kontaktowego zapalenia skóry, na które są szczególnie narażone osoby pozostające w długotrwałym kontakcie z produktami zawierającymi te konserwanty: pracownicy produkujący emulsje poliakrylowe i farby, malarze, tokarze, personel medyczny, personel sprzątający, pracownicy gastronomii, kosmetyczki, fryzjerzy. Ze względu na niekorzystne działanie metyloizotiazolionu, stale nakładane są ograniczenia co do jego maksymalnego dopuszczalnego stężenia w produktach. W związku z tym prowadzone są badania zmierzające do opracowania metod jego oznaczania w różnych matrycach. MIT najczęściej oznacza się metodami chromatograficznymi. Alternatywą są nieliczne jak dotąd metody woltamperometryczne.

Celem badań było opracowanie procedury woltamperometrycznego oznaczania MIT w wodnych farbach ściennych. Badania prowadzono na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem, BDDE o średnicy 3 mm z zastosowaniem techniki pulsowej różnicowej, DPV w środowisku buforu cytrynianowo-fosforanowego, CPB o pH 5.6. Z analizy danych literaturowych wynika, że warunki takie nie były dotychczas stosowane do tego celu. Zastosowana procedura umożliwi wyizolowanie sygnału z maksimum przy potencjale 1.550 V vs Ag/AgCl, pochodzącego od utleniania MIT bez konieczności wydzielenia go z matrycy.

Uzyskano liniową zależność natężenia prądu od stężenia w zakresie 0.6 – 18.7 mg L⁻¹ oraz granicę wykrywalności wynoszącą 0.2 mg L⁻¹. Analizę ilościową przeprowadzono metodą wielokrotnego dodatku wzorca.

Opracowana metoda woltamperometrycznego oznaczania MIT w farbach wodnych jest prosta, szybka, precyzyjna, a zarazem dokładna. Ponadto, zastosowanie CPB sprawia, że jest bezpieczna dla środowiska oraz zgodna z zasadami zielonej chemii. Obecność składników matrycy modyfikuje położenie i kształt sygnału pochodzącego od utleniania MIT, ale nie wpływa na wyniki oznaczeń. Przygotowanie próbek jest proste i sprowadza się jedynie do jej rozpuszczenia w dobranym środowisku i sączeniu przez bibułę filtracyjną. Ogranicza to możliwość popełniania błędów związanych ze stratą analitów.

Podziękowanie: Badania finansowane z grantu Rektora UJK numer SUPB.RN.23.256.

1. P.A. Lambert, Mechanisms of action of microbicides. [w:] A.P. Fraise, J.Y. Maillard, S. Sattar, Russell, Hugo and Ayliffe's Principles and Practice of Disinfection, Preservation and Sterilization, 5th Edition., Wiley-Blackwell, Hoboken, 2013.
2. A. Raftery, S. Gabriel, F. Sacher, H. J. Brauch, J. Chromatogr. A 2007, 1164, 74.
3. M.D. Lundov, B. Kolarik, R. Bossi, L. Gunnarsen, J.D. Johansen, Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 6989.
4. C. Martinez-Mera, M.A. González, M. Hospital, L. Turrión-Merino, Contact Dermatitis 2019, 80, 328.



A boron-doped diamond electrode is a promising device of analytical chemistry for the determination of selected alkaloids

Olha Dushna^{1,2}, Liliya Dubenska², Ewa Bulska¹

¹*Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry,
University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland*

²*Faculty of Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya 6, 79-005 Lviv, Ukraine
e-mail: o.dushna@cnbc.uw.edu.pl*

Boron-doped diamond electrode (BDDE) has made significant progress in the search for sustainable and environmentally friendly analytical devices. BDDEs meet the latest demands in analytical and bioanalytical chemistry due to their unique properties, making them highly suitable for various applications. Among the advantages of BDDE, it is worth highlighting: a wide working range of potentials in both the cathodic and anodic areas in aqueous and non-aqueous solutions; weak adsorption for most organic molecules; low background current and low capacity. All this, in turn, indicates the high sensitivity of the electrode.

In this work, special attention is paid to the use of BDDE for the analysis of medicinal substances - alkaloids. Alkaloids are easily oxidized and/or reduced on the surface of the electrode. This study focused on 3 alkaloids that belong to different chemical groups and serve different purposes. Specifically, the alkaloids selected are atropine (a tropane group), quinine (a quinoline group), and galantamine (a benzazepine alkaloid).

Selected alkaloids are easily oxidized on the surface of BDDE with the formation of one or two peaks (depending on the pH, the medium, and the alkaloid itself). For example, atropine is oxidized as a single peak at a potential of +1.45 V in a strongly acidic medium (2 M HClO₄) [1] and quinine is oxidized at a potential of +0.94 V at pH 10.5 [2]. Galantamine is oxidized with the formation of two peaks. In addition, quinine is slightly reduced over a wide pH range. The oxidation of alkaloids on BDDE was found to be diffusional, contributing to the long-term use of BDDE.

The developed methods formed the basis of voltammetric methods for determining alkaloids in various objects: pharmaceuticals, biological fluids, and soft drinks. These methods are well aligned with recent problems in medicinal, toxicological, and forensic chemistry, which include the development of miniaturized instruments and devices for rapid and reliable assessment of health and environmental effects.

1. O. Dushna, et al., *Electrochim Acta*, 2022, 432, 141182.
2. O. Dushna, et al., *Microchemical Journal* 2023, 191, 108839.



Czujnik na bazie zeolitu do oznaczania leku przeciwpsychotycznego kwetiapiny

Maria Madej¹, Alicja Cader¹, Patrycja Bandyk¹, Milena Tomaszewska¹, Katarzyna Fendrych²,
Bogusław Baś², Jolanta Kochana¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.
e-mail: jolanta.kochana@uj.edu.pl

W ciągu ostatnich lat, zwłaszcza po wybuchu pandemii COVID-19, znacząco zwiększyła się liczba osób cierpiących na choroby psychiczne, w tym depresję, stany lękowe, chorobę afektywną dwubiegunową, schizofrenię i inne psychozy. Ten sukcesywny wzrost przekłada się na szybki rozwój światowego rynku leków psychoaktywnych, który w 2021 roku był wyceniany na 14,54 miliardów dolarów, a szacuje się, że do 2030 roku jego wartość ulegnie podwojeniu [1]. Tendencje te uzasadniają potrzebę opracowywania szybkich, tanich i jednocześnie dokładnych metod oznaczania leków przeciwpsychotycznych. Taką możliwość dają czujniki elektrochemiczne, które dzięki zastosowaniu do ich konstrukcji różnych materiałów funkcjonalnych, w tym zeolitów i nanomateriałów węglowych, umożliwiają czułe i selektywne oznaczanie związków o działaniu psychoaktywnym w próbkach farmaceutycznych, biologicznych, a nawet środowiskowych [2,3].

Celem pracy było opracowanie ekologicznego kompozytu na bazie zeolitu i materiału węglowego do budowy czujnika woltamperometrycznego przeznaczonego do oznaczania kwetiapiny, często stosowanego leku przeciwpsychotycznego. W tym celu wybrano rodzaj zeolitu i jon metalu przejściowego wprowadzonego do jego sieci przestrzennej. W kolejnym kroku dobrano także pozostałe składniki kompozytu tj. materiał węglowy i polimer, pełniący rolę spoiwa. Najlepszą odpowiedź elektrochemiczną względem utleniania kwetiapiny wykazała elektroda z węgla szklanego modyfikowana kompozytem składającym się z klinoptylolitu z wbudowanymi jonami Cu^{2+} i węgla mezoporowatego, zdyspergowanych w zawieszynie polistyrenu. Na etapie optymalizacji jako elektrolit podstawowy wybrano bufor fosforanowy o pH 6,0 i dobrano parametry techniki pomiarowej - różnicowej woltamperometrii impulsowej (DPV). Dla zoptymalizowanych warunków wyznaczono parametry analityczne czujnika: trzy zakresy liniowej odpowiedzi: 0,01 – 1 μM (czułość: 2,761 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$), 1 – 4 μM (czułość: 1,565 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$) oraz 4 – 9 μM (czułość: 0,549 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$), granicę wykrywalności 0,003 μM , granicę oznaczalności 0,009 μM powtarzalność poniżej 4,70% (CV) oraz odtwarzalność na poziomie 12,49%. Przydatność opracowanej metody sprawdzono poprzez oznaczanie kwetiapiny w produkcie farmaceutycznym, a także w syntetycznym moczu i surowicy krwi.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana w ramach budżetu programu „Inicjatywa Doskonałości – Uniwersytet Badawczy” Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

1. World Health Organization, World mental health report: transforming mental health for all. Geneva, 2022
2. J. Xie, L. Zhang, Z. Liu, G. Ling, P. Zhang, Colloids Surf B Biointerfaces 2022, 214, 112442.
3. M. Madej, K. Fendrych, R. Porada, M. Flacha, J. Kochana, B. Baś, Microchem. Journal 2021, 160A, 105648.



Ocena przydatności pastowej elektrody na bazie węgla szklanego modyfikowanej tlenkiem bizmutu(III) do elektrochemicznego badania difenoksuronu

Maryia-Mazhena Dzemidovich^{1,2}, Andrzej Leniart¹, Ľubomír Švorc³,
Olha Sarakhman³, Sławomira Skrzypek¹, Mariola Brycht¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
ul. Tamka 12, 91-403 Łódź;

²Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Łódzkiego, ul. Matejki 21/23, 90-231 Łódź;

³Słowacki Uniwersytet Technologiczny w Bratysławie, Wydział Technologii Chemicznej i Żywności,
Instytut Chemii Analitycznej, Radlinského 9, 812 37 Bratysława, Słowacja.

e-mail: slawomira.skrzypek@chemia.uni.lodz.pl

Pastowe elektrody węglowe (ang. Carbon Paste Electrodes, CPE) stanowią unikalną klasę elektrod roboczych. Do ich konstrukcji stosowane są różne nietradycyjne odmiany węgla. Jedną z takich odmian jest sproszkowany węgiel szklisty o określonych rozmiarach cząstek. Jedną z zalet CPE jest możliwość ich modyfikacji poprzez dodanie nano- czy mikrocząstek bezpośrednio do pasty^{1,2}. CPE modyfikowane tlenkiem bizmutu(III) (Bi_2O_3), ze względu na swoją minimalną toksyczność, odporność na obecność rozpuszczonego tlenu oraz czułą odpowiedź elektrochemiczną stanowią alternatywę dla elektrod rtęciowych.

Celem przeprowadzonych badań było wytworzenie i scharakteryzowanie pastowej elektrody na bazie sproszkowanego sferycznego węgla szklanego modyfikowanej tlenkiem bizmutu(III) (Bi-GCPE) o optymalnym składzie oraz sprawdzenie jej przydatności do elektrochemicznego badania wybranego pestycydu (difenoksuronu). Charakterystykę Bi-GCPE przeprowadzono z wykorzystaniem technik mikroskopowych oraz elektrochemicznych. Badania wykazały, że najlepsza odpowiedź elektrochemiczna osiągnięta jest dla elektrody składającej się z proszku węglowego, Bi_2O_3 oraz spoiwa odpowiednio w stosunku 86:4:10 (%m/m). Ocenę przydatności wybranej elektrody do elektrochemicznego badania difenoksuronu przeprowadzono z wykorzystaniem techniki woltamperometrii cyklicznej (CV) w elektrolicie podstawowym (bufor Brittona-Robinsona, BRB) w szerokim zakresie pH 2,0–12,0. Stwierdzono, że optymalnym środowiskiem jest BRB o pH 2,0. W optymalnym pH BRB z wykorzystaniem techniki CV określono charakter procesu elektrodowego difenoksuronu.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane w ramach projektu „Wspólne projekty badawcze NAWA pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Słowacją 2023” (BPN/BSK/2023/1/00010/U/0001).

1. I. Švancara, K. Vytrás, J. Barek, J. Zima, Crit. Rev. Anal. Chem. 2001, 31, 311–345.

2. I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytrás, Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes, CRC Press, 2012.



Precyzja i dokładność pomiarów procedur elektroanalitycznych

Michał Świdorski^{1,2}, Sylwia Smarzewska¹, Monika Wypych^{1,3}, Sławomira Skrzypek¹,
Kamila Koszelska¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Tamka 12, 91-403 Łódź

²Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Jana Matejki 21/23, 90-237, Łódź

³Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska BioMedChem Uniwersytetu Łódzkiego i Instytutów PAN w Łodzi,
ul. Jana Matejki 21/23, 90-237, Łódź

Układ pomiarowy, wykorzystywany w elektroanalizie, składa się z elektrod (ogniw) oraz miernika pozwalającego na dokonanie pomiarów SEM [1]. Potencjostat jest urządzeniem elektronicznym, kontrolującym układ pomiarowy. Obecnie na rynku dostępnych jest wiele rodzajów potencjostatów, różniących się od siebie nie tylko ceną, ale przede wszystkim parametrami technicznymi. Fakt ten może bezpośrednio wpływać na jakość oraz dokładność uzyskiwanych wyników badań.

Jednym z podstawowych parametrów statystycznych, stosowanych podczas opracowywania procedur analitycznych, jest granica wykrywalności (*limit of detection*, LOD). Istnieje kilka metod obliczania wspomnianego parametru, przy czym zastosowanie różnych metod prowadzi do uzyskania odmiennych wartości a tym samym do odmiennych wniosków na temat opracowanej procedury.

W niniejszej pracy sprawdzono wpływ wykorzystywanej aparatury pomiarowej na uzyskiwane wyniki badań oraz wpływ sposobu obliczania LOD na ich interpretację. W tym celu zastosowano voltamperometrię fali prostokątnej (SWV) z układem trójelektrodowym, wykorzystując różne potencjostaty, przy zachowaniu identycznych warunków pomiarowych, oraz stosując związek modelowy. Otrzymane wyniki pomiarów opracowano statystycznie oraz wyznaczono krzywe kalibracyjne.

W oparciu o wyniki elektroanalityczne można zauważyć że dobór aparatury znacząco wpływa na uzyskiwane krzywe kalibracyjne a sposób opracowywania danych statystycznych na wnioski na temat przeprowadzanych analiz.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane z grantu PRELUDIUM Narodowego Centrum Nauki (Grant Nr. 2021/41/N/ST4/01425).

1. W. Szczepaniak, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2004, „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”.



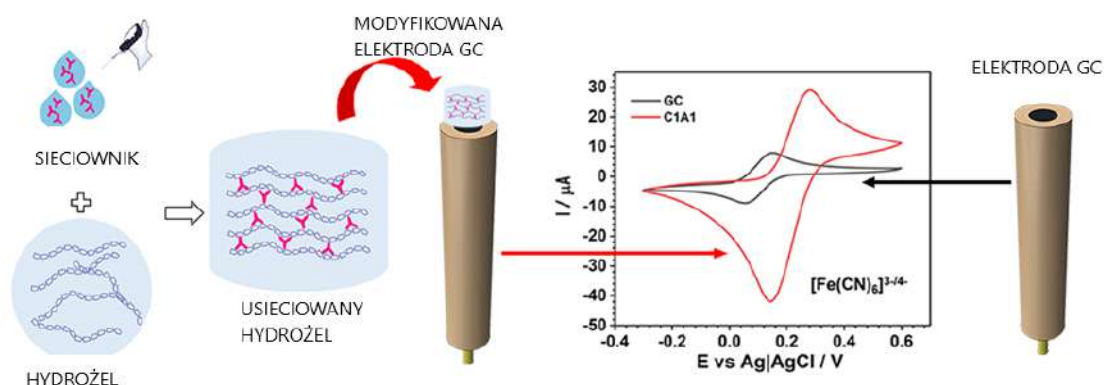
Wpływ pH hydrożelu chitozanowego na przebieg procesów elektrodowych.

Dorota Zarzeczńska, Agata Smułka, Tadeusz Ossowski

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;
e-mail: dorota.zarzeczanska@ug.edu.pl

Chitozan jest naturalnym biopolimerem, jego przestrzenną sieć można utworzyć przez żelowanie fizyczne jak i chemiczne. Ze względu na biokompatybilność i biodegradowalność znajduje zastosowanie w medycynie, farmacji, kosmetologii i przemyśle spożywczym. Pomimo tego, że woda zawarta w hydrożelu jest związana siecią żelową, nadal wykazuje pewną aktywność, przez co zmiana pH umożliwia sterowanie ładunkiem tego materiału.

Hydrożele stanowią atrakcyjne materiały w aspekcie sensoryki, których właściwości można w łatwy sposób modyfikować. Nanoszone na powierzchnie elektrod w postaci cienkich warstw, mogą modyfikować przebieg procesów elektrodowych [1].



Rys. 1. Wpływ modyfikacji elektrody GC, hydrożelem chitozanowym na kinetykę procesu elektrochemicznego.

W komunikacie przedstawione zostaną wyniki badania przebiegu procesów redoks układów wzorcowych na elektrodach GC modyfikowanych hydrożelem chitozanowym sieciowanym przy różnych pH.

1. K. Marcisz, K. Kaniewska, M. Karbarz, Smart Functionalized Thin Gel Layers for Electrochemical Sensors, Biosensors and Devices, *Curr. Opin. Electrochem.* 2020, 23, 57–64.



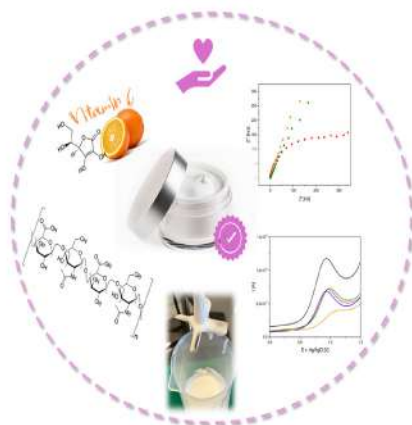
Kosmetyki pod lupą elektrochemii: nowe podejście do kontroli jakości

Anna Wcisło, Ekaterina Koren, Klaudia Osuch, Elżbieta Adamska, Beata Grobelna

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;
e-mail: anna.wcislo@ug.edu.pl*

Analiza składników kosmetycznych jest kluczowa dla zapewnienia ich jakości, bezpieczeństwa i skuteczności. Metody takie jak chromatografia, spektroskopia masowa oraz różnorodne techniki spektroskopowe, w tym NMR i FTIR, są powszechnie stosowane do identyfikacji i ilościowego określania składników aktywnych i dodatkowych w produktach kosmetycznych. Te zaawansowane techniki umożliwiają również ocenę stabilności chemicznej i mikrobiologicznej kosmetyków, co jest kluczowe dla zgodności z normami regulacyjnymi oraz oczekiwaniami konsumentów co do bezpieczeństwa i skuteczności stosowania.

Rozwój metod elektrochemicznych w analizie składników kosmetycznych przynosi znaczące korzyści dla przemysłu kosmetycznego. Te techniki oferują szybkość, precyzję oraz wysoką czułość na zmiany chemiczne, co jest kluczowe dla błyskawicznej i dokładnej oceny składników aktywnych oraz stabilności produktów. Minimalne przygotowanie próbki oraz możliwość monitorowania zmian w czasie rzeczywistym sprawiają, że metody elektrochemiczne są nie tylko efektywne, ale również potencjalnie stosowalne w badaniach *in vivo*, co otwiera nowe perspektywy badawcze i jakościowe dla przemysłu kosmetycznego.



Rys. 1. Analiza elektrochemiczna składników kosmetycznych.

W ramach niniejszej prezentacji skoncentrowano się na badaniach elektrochemicznych zawartości kwasu hialuronowego, antyoksydantów oraz innych kluczowych składników w produktach kosmetycznych dostępnych na rynku, przy użyciu modyfikowanej elektrody GC. Techniki, takie jak woltamperometria cykliczna (CV), pulsowa woltamperometria różnicowa (DPV) oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS), zostały wykorzystane do precyzyjnego określenia zawartości tych składników, co jest kluczowe dla pełniejszego zrozumienia ich stabilności oraz potencjalnych korzyści zdrowotnych i estetycznych oferowanych przez kosmetyki.

1. B. Perk et al., *Chemical Papers* (2023) 77, 4319–4329
2. Munteanu, I.G.; Apetrei, C. *Antioxidants*, 2022, 11, 584
3. H. Wang et al., *Microchimica Acta* (2022) 189, 318



Badanie warstw receptorowych do elektrochemicznego biosensora choliny

Wiktorija Zdanowska, Damian Dziubak, Sławomir Sęk

*Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

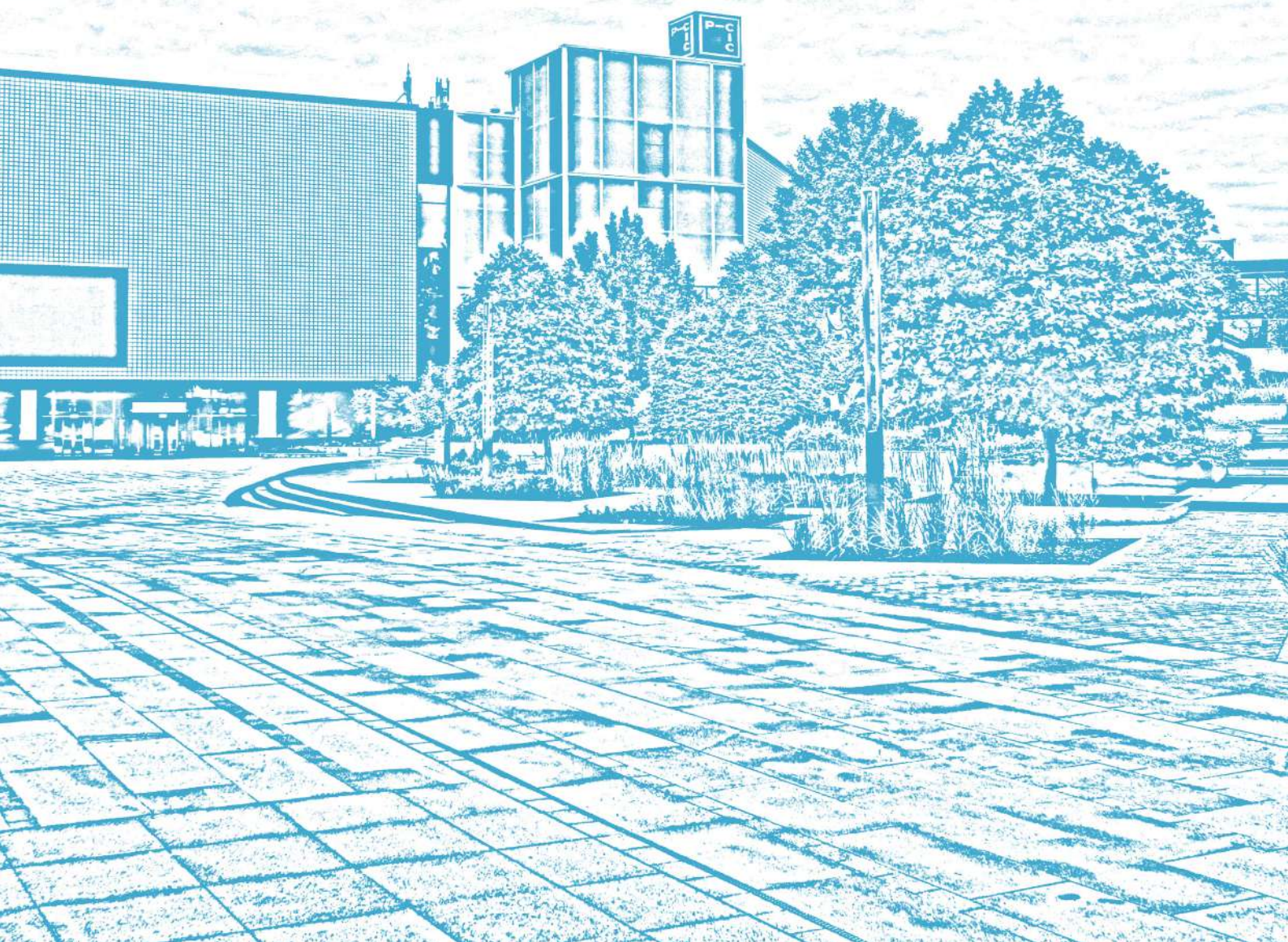
Cholina jest składnikiem odżywczym kluczowym dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka. Stanowi prekursor wielu związków o znaczeniu biologicznym np. fosfatydylocholiny, odpowiedzialnej za budowę błon komórkowych oraz acetylocholiny – neurotransmitera, który odpowiada za regulację funkcji kory nerwowej, związanych ze zdolnością nauki, koncentracji i zapamiętywania. Chroniczny niedobór choliny może powodować zaburzenia związane z działaniem układu cholinergicznego i prowadzić do występowania problemów z pamięcią, ale również prowadzić do rozwoju poważnych problemów zdrowotnych, związanych z metabolizmem choliny [1]. Ponadto, zmiany poziomu acetylocholiny w tkankach nerwowych związane są z rozwojem chorób neurodegeneracyjnych [2]. W związku z tym istotne jest opracowywanie metod pozwalających na analizę ilościową choliny oraz acetylocholiny.

W trakcie pracy skupiono się na kolejnych etapach projektowania elektrochemicznego biosensora choliny, bazującego na wykorzystaniu oksydazy cholinowej, który mógłby być wykorzystany do oznaczania stężeń choliny oraz mógłby stanowić podstawę do rozbudowy do bi-enzymatycznego biosensora acetylocholiny. Badania podzielono na trzy etapy, w których prowadzono pomiary woltamperometrii cyklicznej oraz woltamperometrii pulsowej różnicowej. Zbadano 3 biodegradowalne polimery, wykazujące właściwości pozwalające na ich wykorzystanie w konstrukcji warstw receptorowych. Następnie zbadano 3 mediatory, pod kątem ich zastosowania w projektowanym sensorze. W ostatnim etapie pracy określono najlepszą metodą immobilizacji enzymu – oksydazy cholinowej – na powierzchni wybranego polimeru.

1. I. Trujillo-Gonzalez, S. Zeisel, Present Knowledge in Nutrition: Basic Nutrition and Metabolism, 305-318, 2020
2. K. Winek, H. Soreq, A. Meisel, Journal of Neurochemistry, 158, 1425-1438, 2021

Sekcja 09

Dydaktyka i historia chemii





The discovery of polonium and radium

Camilla Maiani¹

¹ *Musée Curie, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75248 Paris Cedex 05, France*
e-mail: camilla.maiani@curie.fr

In 1898, Marie and Pierre Curie discovered two very rare radioactive chemical elements, which they named polonium and radium. This conference retraces the major stages of this scientific, historical, and human adventure. It will also present the impact these discoveries had on the scientific community, on the society and on the lives of these two Nobel prize scientists.



Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie: biografia, nauka, dziedzictwo

Barbara Gołębiowska¹

*¹Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie, ul. Freta 16, 00-227 Warszawa,
b.golebiowska@mmsc.waw.pl*

Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie powstało w 1967 roku z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, a od 2018 roku jest współprowadzone przez miasto stołeczne Warszawę. Obecnie instytucja znajduje się w okresie dynamicznych zmian, szykując się do stworzenia nowej wystawy stałej, godnej jednej z najbardziej ikonicznych postaci światowej nauki. W czasie wykładu zaprezentowane zostaną najważniejsze założenia stworzonej w połowie 2024 roku wstępnej koncepcji nowej ekspozycji w domu urodzin Marii przy ulicy Freta 16 w Warszawie.



Maria Skłodowska-Curie i nowa alchemia

Tomasz Pospieszny

*Zakład Produktów Bioaktywnych, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

Historia radioaktywności jest nierozdzielnie związana z postaciami Marii Curie, Pierre'a Curie i Ernesta Rutherforda. Bez cienia przesady należy przyznać, że to właśnie im zawdzięczamy wiedzę o tym zjawisku. Dzięki ich pracy i geniuszowi promieniowanie emitowane przez „dziwne” pierwiastki, takie jak uran, tor, polon czy rad, zyskało rozgłos w świecie naukowym. Z czasem dołączyli do nich kolejni badacze, poszerzając podwaliny nowej nauki i budując na nich ogromny pałac. Podkreślili także praktyczne wykorzystanie pierwiastków promieniotwórczych. Mimo że samo zjawisko zostało odkryte w 1896 roku przez Antoine'a Henriego Becquerela, narodziny promieniotwórczości należy przypisać pionierskim pracom Rutherforda i Curie. Odkrycie polonu i radu przez Marię i Pierre'a Curie zapoczątkowało fascynującą podróż, która doprowadziła ludzkość do ery atomowej. Dzięki nim spełniło się marzenie alchemików.



Rys. 1. Maria Skłodowska-Curie, ok. 1904 r. Archiwum rodziny Chrzastowskich.

Maria Skłodowska-Curie jest jedyną kobietą, która dwukrotnie została uhonorowana Nagrodą Nobla: w dziedzinie fizyki w 1903 r. i chemii w 1911 r. Jest także jedyną osobą, która otrzymała te nagrody w dwóch różnych dyscyplinach naukowych. Siła charakteru, odwaga i niezależność sprawiły, że Maria Skłodowska-Curie nie poddała się atakom opinii publicznej i kłamstwom, a obie Nagrody Nobla otrzymała z godnością, tworząc w ten sposób swoją legendę [1-3].

1. S. Quinn, Marie Curie. A Life, Simon & Schuster, New York 1995.
2. T. Pospieszny, Maria Skłodowska-Curie. Zakochana w nauce, Wydawnictwo Sophia & Polskie Towarzystwo Chemiczne, Warszawa 2024.
3. T. Pospieszny, O swoim życiu i pracach. Piotr Curie. Wydawnictwo Sophia, Warszawa 2024.



Trzy podróże Marii Skłodowskiej-Curie do Włoch

Marcin Górecki

*Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
marcin.gorecki@icho.edu.pl*

Maria Skłodowska-Curie odwiedziła Włochy trzykrotnie: w 1911, 1918 i 1931 roku. Te epizody z życia noblistki są mało znane, ponieważ większość oryginalnych materiałów na ich temat jest dostępna jedynie lokalnie, a zarówno sama noblistka, jak i jej córka, Ewa Curie, wspomniały o nich tylko mimochodem.[1,2] Stąd też nie weszły one do ‘kanonu’ najczęściej przytaczanych dziś podróży uczonej, choć we **Włoszech zawsze były one wielkim wydarzeniem.**

Pierwsza i trzecia podróż była związana z udziałem w konferencjach naukowych, odpowiednio w Genui i Rzymie.[3] Najbardziej zagadkowa jest jednak druga podróż, która miała miejsce pod koniec I wojny światowej, latem 1918 roku. Ta wizyta była misją badawczą na zaproszenie jej długoletniego przyjaciela, prof. Vito Volterry, założyciela Narodowej Rady Badań Naukowych Włoch (CNR). Podczas 3 tygodni noblistka podróżowała incognito z włoskimi naukowcami przemierzając ponad 3000 km w poszukiwaniu dwóch radioaktywnych pierwiastków – radu i radonu, tak cennych wówczas dla świata.[4,5]

Dzięki badaniom historycznym prowadzonym w 2023 roku odnaleziono we Włoszech wiele oryginalnych materiałów, które rzucają nowe światło na przebieg każdej z tych podróży.

W niniejszej prezentacji zostaną przedstawione kluczowe informacje o wizytach noblistki w Italii, które będą uzupełnione o kontekst biograficzny. Ponadto, omówione będą fragmenty filmu dokumentalnego pt. „Maria Skłodowska-Curie we Włoszech w poszukiwaniu radu”, dostępnego na kanale YouTube Polskiej Akademii Nauk (@PolskaAkademiaNauk), który obrazuje przebieg drugiej podróży.



Kadr z filmu dokumentalnego pt. „Maria Skłodowska-Curie we Włoszech w poszukiwaniu radu”; zdjęcie pochodzi z albumu w Muzeum Geotermii w Larderello, zostało wykonane 2.08.1918 r.

Podziękowanie: Film dokumentalny „Maria Skłodowska-Curie we Włoszech w poszukiwaniu radu” został sfinansowany ze środków Stacji Naukowej PAN w Rzymie, Komitetu Chemii PAN i Instytutu Chemii Organicznej PAN w ramach upowszechniania i promocji nauki.

1. M. Skłodowska-Curie, Autobiografia, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 1990.
2. E. Curie, Marie Curie, Grupa Wydawnicza Foksal, Warszawa, 2021.
3. T. Pospieszny, Maria Skłodowska-Curie. Zakochana w nauce, Polskie Towarzystwo Chemiczne & Wydawnictwo Sophia, Warszawa, 2024.
4. C. Porlezza, La missione della Signora Curie in Italia nel 1918, Lischi, Pisa, 1939.
5. R. Nasini, I soffioni e i lagoni della Toscana e la industria boracifera, Tipografia Editrice Italia, Rzym, 1930.



Wszystkie grzechy współczesnej, akademickiej dydaktyki chemii w Polsce

Dawid Frąckowiak

Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii.

e-mail: dawidoff@amu.edu.pl

„Dydaktyka akademicka zdaje się być przekleństwem, obszarem konieczności, czymś, co musimy wykonywać, aby cieszyć się resztkami wolności akademickiej przejawiającej się w obszarze badań. Czymś, co pochłania czas potrzebny na badania, smutną koniecznością i zagrożeniem dla kariery.”¹

Ta fatalistyczna, być może, nieco przesadzona wizja stanu współczesnej dydaktyki akademickiej w Polsce znajduje swoje uzasadnienie w faktach i opiniach.²⁻³ Niestety, pod wieloma względami Nasza dydaktyka stanęła w miejscu, używając narzędzi sprzed 20–30 lat w świecie drugiej dekady XXI wieku.

Przyczyn tego stanu należy upatrywać w wielu źródłach: przemianach społeczno-kulturowych, rewolucyjnym rozwoju technologii cyfrowych, zmianach na rynku pracy oraz ogromnym wpływie popkultury na funkcjonowanie społeczeństwa. Praca dydaktyka w 2024 roku nigdy nie była trudniejsza. Rzeczywiście, wiele ze wspomnianych czynników (o politycznych już nie nadmieniam) jest właściwie niezależna od nas. Nie będzie jednak prawdą stwierdzenie, że zrobiliśmy „wszystko” co w naszej mocy i w związku z tym, należy pogodzić się z istniejącym stanem rzeczy. Autor niniejszego wykładu stawia popartą swoimi doświadczeniami tezę, że za obecny stan akademickiej dydaktyki chemii odpowiedzialność ponosimy również my sami — nauczyciele akademicy. Szczególnie dotkliwie wsparła tę diagnozę pandemia COVID-19.

Autor, mając świadomość trudności swojego zadania (wszakże surowy ton krytyczny wobec własnego środowiska z pewnością nie przejdzie bez echa) wskaże najważniejsze przyczyny problemów w nauczaniu chemii na studiach. Będą to, między innymi, braki tzw. umiejętności miękkich (zdolności interpersonalne, odporność na stres, alfabetyzm cyfrowy, komunikatywność, kreatywność etc.), dogmatyzm, oraz brak merytorycznego przygotowania do zajęć, niewykorzystanie pomocy naukowych (modeli, narzędzi cyfrowych, social mediów). Ponadto, poruszona zostanie kwestia trudności z otwieraniem się na nowe techniki nauczania, sentymentalizm i przyzwyczajenie do metod ze „starych, dobrych czasów” i niejednoznaczne nastawienie do metod popularyzacji nauki.

Ostatnią, kluczową sprawą, którą Autor omówi w trakcie wykładu, to brak powszechnego, systematycznego podejścia w uczeniu studentów praktycznych (czytaj: naprawdę użytecznych) metod i narzędzi pracy naukowca. Czy przygotowujemy studentów do pisania prac i artykułów naukowych? Czy uczymy przygotowania prezentacji i posterów z wyników badań naukowych? Czy przekazujemy umiejętności w zakresie mówienia publicznego o wynikach swoich badań? Czy nauczamy efektywnego wykorzystania narzędzi cyfrowych w wyszukiwaniu i weryfikacji informacji naukowej, walki z dezinformacją oraz fake-newsami i pseudonauką?

Ponieważ wykład ma na celu inspirację do zmian, Autor wskaże również możliwe rozwiązania dla omawianych problemów oraz poda przykłady, jak naukowcy mogą w łatwy sposób pomóc sobie samodzielnie (i bez nakładów finansowych) w rozwoju swoich kompetencji dydaktycznych.⁴

1. dr hab. O. Szwabowski, Recenzja książki Zofii Okraj, „Bez szablonu. Twórcza praca dydaktyczna w doświadczeniach nauczycieli akademickich”, Difin: Warszawa, 2019, 552
2. a) A. Pieniądz, Gorycz niedowartościowania, Forum Akademickie, 05/2019, b) A. Sajdak-Burska, „Zmiana myślenia, Forum Akademickie”, 05/2019; c) A. Sajdak-Burska, „Konieczność profesjonalizacji roli nauczyciela akademickiego”, Forum Akademickie, 07–08/2020
3. A. Pieniądz, „Model kariery akademickiej – pokolenie niepewności między nauką a dydaktyką”, Nauka i Szkolnictwo Wyższe, 2017, 2, 305
4. a) M. Carter, Designing Science Presentations, A Visual Guide to Figures, Papers, Slides, Posters, and More, Academic Press, 2021; b) G. S. Patience, D. C. Boffito, P. A. Patience, “Communicate Science, Papers, Presentations, and Posters Effectively”, Academic Press, 2015.



Czy technologia druku 3D może znaleźć zastosowanie na lekcjach chemii?

Paweł Bernard

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii
e-mail: pawel.bernard@uj.edu.pl*

Technologia druku 3D pozwala na szybkie i niedrogię tworzenie modeli, prototypów, a nawet dzieł sztuki. Jest szeroko stosowana jest w przemyśle technicznym, lotnictwie, motoryzacji, złotnictwie, architekturze i medycynie. W ostatnich latach drukarki 3D trafiły również do polskich szkół. Pojawia się zatem pytanie: Czy druk 3D może znaleźć zastosowanie w nauczaniu chemii? Podczas wykładu przedstawione zostaną najnowsze osiągnięcia w zakresie wspierania edukacji chemicznej za pomocą druku 3D oraz najbardziej popularne projekty dostępne na rynku. Omówione zostaną również główne wyzwania związane z wprowadzeniem tej technologii do szkół, oczekiwania nauczycieli i czynniki limitujące.



Problem based learning - metoda w dydaktyce akademickiej

Grzegorz Krzyśko

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Laboratorium ds. dydaktyki chemii i kontaktów z otoczeniem społecznym, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: krzysko@amu.edu.pl*

„Problem-based learning” (PBL) jest praktyczną metodą nauczania opartą na rozwiązywaniu problemów, która rozwija kompetencje pomocne w życiu prywatnym i zawodowym studentów.

W założeniach teoretycznych tej metody studenci rozwiązują konkretny, rzeczywisty problem, zdefiniowany przez nauczyciela lub inny podmiot społeczno-gospodarczy. Wiedzę, niezbędną do rozwiązania problemu, muszą zdobyć sami, a następnie w ramach spotkań z grupą projektową nauczyć się nią dzielić, tak by cały zespół mógł z niej skorzystać i wykorzystać w przyszłej pracy zawodowej. Nauczyciel jest mentorem, wspomagającym grupę w procesie nauczania-uczenia się. Jego rola polega na udzielaniu merytorycznego wsparcia. Ważnym celem PBL jest rozwijanie samodzielnych, refleksyjnych, uczących się przez całe życie osób, które potrafią integrować wiedzę, myśleć krytycznie i współpracować z innymi [1].

Zgodnie z założeniami metody PBL przedstawiony zostanie projekt zajęć laboratoryjnych „Przygotowanie do egzaminu maturalnego z chemii. Doświadczenia chemiczne w szkole ponadpodstawowej” w ramach przedmiotu „Dydaktyka chemii w szkole ponadpodstawowej” realizowanego w ramach modułu nauczycielskiego dla studentów studiów II stopnia Wydziału Chemii UAM.

1. O. C. Kelly, O. E. Finlaysona, Chemistry Education Research and Practice 2007, 8 (3), 347-361



Jak zachęcić uczniów do nauki chemii? Projekt „Odkrywaj z nami chemię”

Paweł Broś, Mária Babinčáková, Monika Brzostowicz, Paweł Bernard

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii
e-mail: pawel.bros@uj.edu.pl*

W ostatnich latach obserwuje się spadek zainteresowania uczniów naukami przyrodniczymi i ścisłymi na wszystkich etapach edukacji. Projekt „Odkrywaj z nami chemię” realizowany na Wydziale Chemii UJ ma na celu zainteresowanie uczniów chemią i pracą badawczą, kształtowanie pozytywnego wizerunku naukowców oraz nawiązanie i podtrzymanie współpracy między szkołami podstawowymi i ponadpodstawowymi z regionu a Uniwersytetem Jagiellońskim. Projekt adresowany jest do uczniów klas 8 szkół podstawowych i klas 3 szkół ponadpodstawowych. W ramach projektu uczniowie mają okazję wziąć udział w zajęciach warsztatowych i laboratoryjnych na Wydziale Chemii UJ, wcielić się w rolę naukowców i samodzielnie odkrywać tajemnice oraz piękno chemii.

Projekt „Odkrywaj z nami chemię” uzyskał dofinansowanie ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa II” nr projektu NdS-II/SP/0079/2024/01. Kwota dofinansowania 999 900,00 zł stanowiąca całkowitą wartość projektu.



Flipped Classroom w praktyce szkolnej i uniwersyteckiej

Małgorzata Bartoszewicz

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Laboratorium ds. Dydaktyki Chemii
i Kontaktów z Otoczeniem Społecznym, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: goskab@amu.edu.pl*

Historycznie metoda Flipped Classroom wywodzi się z idei wspólnego uczenia się. W 1993 roku Alison King opublikowała artykuł „From Sage on the Stage to Guide on the Side”[1], w którym przedstawiła opis metody, a właściwie pracy domowej dla uczniów mających problemy w nauce. Zadaniem uczących się było zapoznanie się z udostępnionymi materiałami: filmami oraz prezentacjami w celu lepszego zrozumienia materiału zbliżającej się lekcji.

Zatem Flipped Classroom, czyli odwrócona klasa, zwana także odwróconą lekcją to koncepcja nauczania – uczenia się, która polega na zmianie kolejności faz nauczania, czyli etapów prezentacji nowego materiału i jego powtarzania. Uczący zapoznają się z przygotowanym przez prowadzącego/nauczyciela materiałami w domu w odpowiednim dla siebie czasie i tempie. Na zajęciach wyjaśniają wątpliwości, dyskutują, utrwalają zagadnienia lub pracują nad wspólnymi projektami. Głównym celem Flipped classroom jest wykorzystanie internetu i nowych technologii do zapewnienia studentom i uczniom indywidualnego sposobu nauki dostosowanego do ich możliwości i zdolności oraz efektywnego wykorzystania czasu na zajęciach.

W ramach konkursu projakościowego [2] Pani Prorektor UAM ds. studenckich i kształcenia zapraszono nauczycielki i nauczycieli akademickich do aplikowania o granty dydaktyczne z przeznaczeniem na wdrożenie metody odwróconej klasy (ang. flipped classroom) do zajęć.

Polskim odpowiednikiem metody polegającej na zamianie ról w relacji uczeń-nauczyciel, odwrócenie ich oraz zachęcenie ucznia do pracy domowej przed lekcją jest Strategia Kształcenia Wyprzedzającego [3] zaproponowana przez prof. Stanisława Dylaka. Składa się z ona z czterech etapów: 1. Aktywacji, 2. Przetwarzania, 3. Systematyzacji, 4. Ewaluacji i oceny.

Podczas prezentacji omówiona zostanie metoda Flipped Classroom w praktyce akademickiej oraz wyniki badań wdrożenia strategii odwróconej klasy w warunkach szkolnych.

1. A. King “From Sage on the Stage to Guide on the Side”, 1993 - <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/87567555.1993.9926781?journalCode=vcol20>
2. Program „Inicjatywa doskonałości – Uczelnia Badawcza”
3. S. Dylak, „Strategia kształcenia wyprzedzającego”, Poznań 2013



10-lecie wideoblogu „Chemvlog” – czego nauczyliśmy się o popularyzacji chemii poprzez platformę YouTube

Monika Brzostowicz, Mária Babinčáková, Paweł Broś, Paweł Bernard

*Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii
e-mail: monika.brzostowicz@uj.edu.pl*

Popularyzacja nauki to zadanie każdego naukowca. Jedną z możliwości prezentacji wyników swojej pracy i piękna nauki są krótkie filmy popularnonaukowe publikowane na platformach streamingowych tj. YouTube. Pozwalają one dotrzeć do szerokiego grona odbiorców i zaciekać nauką osoby w różnym wieku. Tak narodził się pomysł stworzenia wideoblogu o tematyce chemicznej - ChemVlog, adresowanego głównie do młodzieży w wieku szkolnym oraz studentów. Jego głównym zadaniem jest popularyzacja chemii jako nauki oraz prezentacja doświadczeń. Publikowane tam filmy przedstawiają nie tylko doświadczenia zawarte w podstawie programowej, ale również ciekawe i widowiskowe reakcje chemiczne, które byłyby trudne do wykonania w warunkach szkolnego laboratorium, ze względu na niebezpieczne właściwości stosowanych substancji lub przebieg reakcji. ChemVlog powstał już w 2014 roku i zyskał liczne grono odbiorców, ale w 2022 roku, dzięki wsparciu finansowemu z programu Ministerstwa Edukacji i Nauki pod nazwą „Społeczna odpowiedzialność nauki”, uzyskał nowe oblicze. Przez 10 lat istnienia kanału mogliśmy obserwować zmiany celowości jego wykorzystania, a analiza statystyk umożliwiła wyróżnienie 4 głównych etapów działalności. Jednym z nich jest czas trwania pandemii i duża rola jaką odegrał kanał jako pomoc nauczycielom w prowadzeniu lekcji zdalnych. Obecnie rozbudowa zaplecza technicznego pozwoliła na tworzenie materiałów z wykorzystaniem profesjonalnego sprzętu oraz programów do obróbki filmów, które podniosły jakość prezentowanych treści. Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom widzów w nowej odsłonie filmy składają się z dwóch części, teoretycznej oraz praktycznej. Do każdego filmu tworzona jest również wersja w formacie krótkim (tzw. short), przedstawiająca skrót najciekawszych ujęć, mająca na celu dotarcie do nowych odbiorców i zaciekawienie ich prezentowaną tematyką. Kanał ChemVlog na platformie YouTube posiada obecnie około 21 000 subskrybentów, co pokazuje do jak dużej grupy odbiorców udało się w ciągu 10 lat z projektem dotrzeć, a najbardziej popularne z filmów osiągnęły ponad milion wyświetleń. Potwierdza to, że krótkie filmy popularnonaukowe stały się zatem potężnym narzędziem, pozwalającym na popularyzację nauki i kontakt z otoczeniem społecznym.

Podczas wystąpienia omówione zostaną kwestie dotyczące tworzenia zarówno kanału popularnonaukowego jak i publikowanych na nim filmów, oraz statystyki wyświetleń informujące o grupie odbiorców i typach najbardziej popularnych treści.

Projekt „Wideoblog popularyzujący chemię” uzyskał dofinansowanie ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki pod nazwą „Społeczna odpowiedzialność nauki”, nr projektu SONP/SP/549279/2022; kwota dofinansowania: 364 188,00 zł, całkowita wartość projektu: 405 148,00 zł.



Wykorzystanie *Arduino* w nauczaniu chemii

Wacław Makowski¹, Monika Brzostowicz^{1,2}

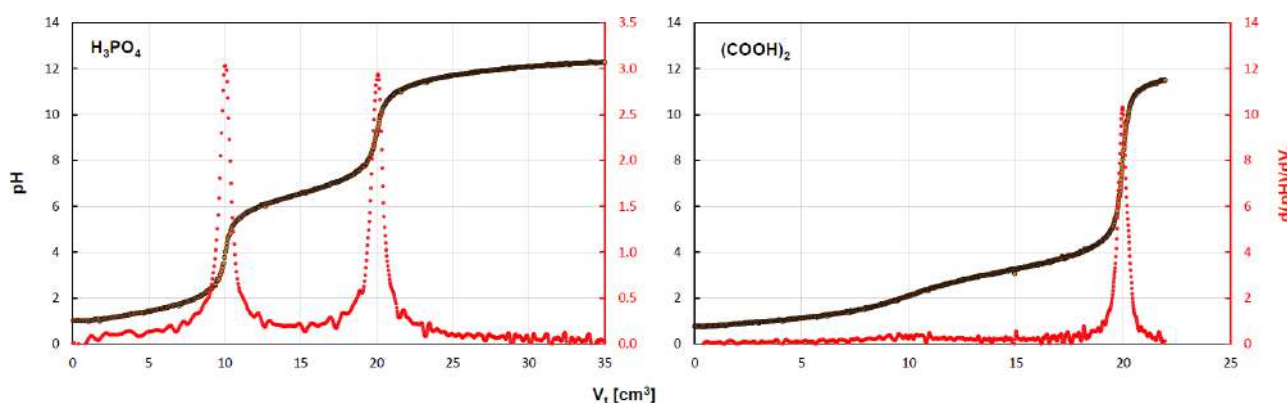
¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie,

²VII Prywatne Liceum Ogólnokształcące w Krakowie

e-mail: wacław.makowski@uj.edu.pl

Nazwa *Arduino* odnosi się zarówno do systemu układów mikroprocesorowych, jak również do środowiska programistycznego umożliwiającego tworzenie oprogramowania do tych układów, które są rozwijane i udostępniane od roku 2005 [1]. Układy *Arduino* mogą być wykorzystywane do różnorodnych zastosowań (w tym naukowych, edukacyjnych i hobbystycznych), w których wymagane są pomiary oraz przetwarzanie różnorodnych sygnałów (np. napięcia elektrycznego, temperatury, ciśnienia, wilgotności powietrza itp.). Ze względu na niski koszt układów mikroprocesorowych, dostępność licznych urządzeń peryferyjnych (w tym sensorów) oraz łatwość programowania, były podejmowane liczne inicjatywy wykorzystania środowiska *Arduino* na różnych poziomach edukacji, w tym w nauczaniu chemii [2].

W najprostszej konfiguracji układ *Arduino* podłączony do komputera może służyć jako system do rejestracji i wizualizacji danych doświadczalnych. Celem wystąpienia jest demonstracja i omówienie kilku takich układów nadających się do zastosowania na lekcjach chemii w szkole podstawowej lub średniej. Wyposażenie układu *Arduino* w termoparę lub inny czujnik temperatury umożliwia wykrycie efektów endotermicznych lub egzotermicznych obserwowanych podczas różnych przemian fizycznych (np. parowanie wody lub etanolu, mieszanie wody i etanolu) lub reakcji chemicznych (zobojętnianie kwasu cytrynowego wodorotlenkiem sodu). Zastosowanie sensora pH [3] podłączonego do układu *Arduino* w prostym zestawie zawierającym biuretę oraz mieszadło magnetyczne umożliwia otrzymanie krzywych miareczkowania (np. kwasu fosforowego(V) lub kwasu szczawiowego) (Rys.1). Dodatkowo zostanie przedstawiony i omówiony bezpłatny program *SerialPlot* [4]. Może on stanowić wygodny interfejs użytkownika w pomiarach z wykorzystaniem układów *Arduino*, pozwalający na wizualizację rejestrowanych danych w zależności od czasu oraz ich jednoczesną rejestrację w pliku tekstowym w celu dalszego wykorzystania.



Rys. 1. Krzywe miareczkowania roztworów kwasu fosforowego(V) oraz kwasu szczawiowego (10 cm³, 0,1 mol/dm³) roztworem wodorotlenku sodu (0,1 mol/dm³) zarejestrowane z wykorzystaniem układu *Arduino*.

1. What is Arduino?, 10.06.2024, (<https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>)
2. P. L. Urban, Open-Source Electronics As a Technological Aid in Chemical Education, *Journal of Chemical Education* 2014, 91(5), 751–752
3. Gravity: Analog pH Sensor/Meter Kit V2, 10.06.2024, (<https://www.dfrobot.com/product-1782.html>)
4. SerialPlot – Realtime Plotting Software, 10.06.2024, (<https://hackaday.io/project/5334-serialplot-realtime-plotting-software>)



Zrównoważony rozwój w chemii: Od wielkich koncepcji do codziennych działań

Dawid Zych

*Instytut Chemii, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski,
ul. Oleska 48, 45-052 Opole,
e-mail: dawid.zych@uni.opole.pl*

Czy zdajemy sobie sprawę jak duży ślad w środowisku pozostawiają nasze działania w laboratorium chemicznym?! A czy wiemy jak możemy naszymi prostymi działaniami minimalizować ten negatywny wpływ?! Proste pytania, która niestety często pozostają bez odpowiedzi. Każdy chemik zna pojęcia „Zielona Chemia”, „Green Chemistry”, ale często sprowadza się to do wielkich słów, które nie znajdują pokrycia w naszych działaniach.

Celem wspólnie realizowanego ze studentami Koła Naukowego Chemików Uniwersytetu Opolskiego KORONAN projektu RSC Sustainable Laboratories Grant pt.: *„It does not matter if it is green, blue, purple, or colourful, what matters is sustainable chemistry - the end of theory and grand concepts - it is time for practical actions in a modern and sustainable laboratory”* jest wypełnienie luki między retoryką a rzeczywistością w zakresie praktyk zrównoważonej chemii w laboratoriach. Projekt zajmuje się wyzwaniem, takim jak ograniczony dostęp do ekologicznych alternatyw oraz braku praktycznej edukacji w tym zakresie. Kluczowe działania obejmują edukację poprzez utworzenie kursu na temat nowoczesnej syntezy, ze szczególnym uwzględnieniem technik promieniowania mikrofalowego, utworzenie centralnego punktu odbioru i odzysku odpadów oraz modernizację sprzętu w celu zwiększenia efektywności energetycznej. Studenci zaangażowani w projekt biorą udział w procesie certyfikacji „My Green Lab” laboratorium naukowego, w którym realizują prace dyplomowe i znają realia jego funkcjonowania. Celem projektu jest zmniejszenie wpływu na środowisko, osiągnięcie oszczędności finansowych oraz włączenie zrównoważonych praktyk do programu nauczania. Upowszechnianie wyników ma na celu inspirowanie do szerszego przyjęcia zrównoważonego podejścia w przedsięwzięciach naukowych.

Podziękowanie: Projekt *“It does not matter if it is green, blue, purple, or colourful, what matters is sustainable chemistry - the end of theory and grand concepts - it is time for practical actions in a modern and sustainable laboratory”* został sfinansowany przez The Royal Society of Chemistry w ramach RSC Sustainable Laboratories Grant.



Ewaluacja nauczania chemii w rzeczywistości mieszanej i wirtualnej za pomocą pomiarów obciążenia poznawczego, mierzonego za pomocą elektroencefalografii i zmienności tętna serca

Mária Babinčáková, Paweł Bernard

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Dydaktyki Chemii

Nowoczesne technologie informacyjno-komunikacyjne wprowadziły innowacyjne sposoby nauczania chemii, wykorzystujące m.in. rzeczywistość rozszerzoną, wirtualną czy interaktywne aplikacje komputerowe. Zanim jednak będzie można z czystym sumieniem zalecić wdrożenie tych metod w szkołach na szeroką skalę, konieczna jest ocena ich efektywności. Można tego dokonać poprzez pomiary obciążenia poznawczego, często definiowanego jako wysiłek umysłowy związany z rozwiązywaniem problemów i transferem informacji pomiędzy pamięcią roboczą a pamięcią długoterminową. Istnieje kilka sposobów pomiaru obciążenia poznawczego. Klasycznie odbywa się to za pomocą metod subiektywnych, takich jak kwestionariusze, wywiady i testy samodzielnej oceny. Z drugiej strony bardziej obiektywne wyniki można uzyskać, mierząc reakcje fizjologiczne organizmu, takie jak reakcja skórno-galwaniczna, śledzenie wzroku, zmienność rytmu serca, elektroencefalografia czy rezonans magnetyczny (Antonenko i in., 2010; Duffy i in., 2019; Skulmowski i Rey, 2017).

Na konferencji planujemy zaprezentować wyniki naszych badań pilotażowych porównujących różne metody nauczania chemii – obejmujące wykorzystanie modeli molekularnych w rzeczywistości wirtualnej, w rzeczywistości rozszerzonej, na ekranie komputera oraz tradycyjnych modeli fizycznych. W badaniach biorą udział grupy uczniów z szkół podstawowych z Krakowa w celu rozwiązywania problemów związanych ze zmianą reprezentacji chemicznych. Uczniowie podzieleni są na cztery grupy, z których każda uczy się inną ww. metodą. Skuteczność metod zostanie porównana za pomocą subiektywnych i obiektywnych pomiarów obciążenia poznawczego, w tym kwestionariuszy, testów, elektroencefalografii i zmienności rytmu serca. Wyniki tego badania mogą znacząco przyczynić się do optymalizacji procesów nauczania/uczenia się, planowania lekcji, opracowywania testów i integracji nowych technologii w edukacji.

Podziękowanie: Badania zrealizowane w ramach projektu nr 2022/45/P/HS6/04277 współfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz programu ramowego Unii Europejskiej w zakresie badań naukowych i innowacji Horyzont 2020 na podstawie umowy nr 945339 w ramach działań „Marie Skłodowska-Curie”.

1. Antonenko, P., Paas, F., Grabner, R. et al. Using Electroencephalography to Measure Cognitive Load. *Educ Psychol Rev* 22, 425–438 (2010). doi: 10.1007/s10648-010-9130-y
2. Duffy, P.L., Enneking, K.M., Gampp, T.W., et al. Form versus Function: A Comparison of Lewis Structure Drawing Tools and the Extrinsic Cognitive Load They Induce. *Journal of Chemical Education* 96 (2), 238-247 (2019). doi: 10.1021/acs.jchemed.8b00574
3. Skulmowski, A., Rey, G.D. Measuring Cognitive Load in Embodied Learning Settings. *Frontiers in Psychology* 8, 1191 (2017). doi: 10.3389/fpsyg.2017.01191



Co po Olimpiadzie?

Jacek Wojaczyński

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: jacek.wojaczynski@uwr.edu.pl*

W roku 2024 świętujemy siedemdziesięciolecie Olimpiady Chemicznej. Corocznie bierze w niej udział kilkuset uczniów szkół średnich. Najlepsi z nich awansują do etapu finałowego, w którym wyłanianych jest ok. 30 laureatów. Najlepsi reprezentują Polskę na Międzynarodowej Olimpiadzie Chemicznej, organizowanej od 1968 roku, z reguły wracając z medalami.

Pierwsi laureaci OCh osiągnęli już wiek emerytalny, jak profesor Tadeusz M. Krygowski, uczestnik zerowej (próbnej) i pierwszej Olimpiady zorganizowanej w Stalinogrodzie (tak wówczas nazywały się Katowice). W gronie olimpijczyków są wybitni naukowcy, m.in. laureaci Nagrody Fundacji na rzecz Nauki Polskiej. Jednak tylko część niewątpliwie zdolnych młodych uczestników tych zawodów wybrała karierę naukową. Inni nierzadko zdecydowali się na studia medyczne lub wybierali kierunki inżynierskie na politechnikach.

Podczas wystąpienia przyjrzymy się losom najwybitniejszych – zwycięzców Olimpiady, medalistów Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej. Czy udział w tych zmaganiach ukształtował ich zainteresowania, zdecydował o wyborze drogi życiowej?



Prezentacja projektu DISTINCT

Wsparcie cyfrowe w kształceniu na wydziałach chemicznych. Powrót do przeszłości czy do przyszłości? – wydarzenie upowszechniające projektu DISTINCT

Bartosz Trzewik*, Marek Frankowicz, Michał Woźniakiewicz

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii

Projekt DISTINCT jest odpowiedzią na pytania środowiska chemicznego dotyczące transformacji cyfrowej. Jak w sposób zrównoważony przeprowadzić transformację cyfrową studiów chemicznych? Jak żyć i przetrwać w świecie cyfrowym (z cyfrowymi tubylcami, imigrantami i „technofobami”)? Jak budować odporność na możliwe przyszłe kryzysy, stosując rozwiązania cyfrowe?

W ramach Projektu utworzyliśmy bezpłatną i dostępną dla wszystkich platformę w środowisku Zotero zawierającą bogatą kolekcję materiałów związanych z wykorzystaniem narzędzi cyfrowych w kształceniu chemicznym. Opracowaliśmy również moduły szkoleniowe wspierające organizację zajęć zdalnych. Jak pokazała pandemia COVID-19, takie wsparcie cyfrowe jest szczególnie ważne podczas przygotowywania i prowadzenia zajęć praktycznych, zarówno dla prowadzących, jak i osób uczestniczących w zajęciach. Nagle i niespodziewanie dotychczasowe sposoby prowadzenia zajęć laboratoryjnych musiały zostać w bezprecedensowej skali dopasowane do pracy zdalnej. Elementy takiej pracy, w mniejszym bądź większym stopniu stosowane wcześniej w różnych szkołach wyższych na kierunkach STEM (ang. *Science, Technology, Engineering, Mathematics*), musiały zostać w znaczącym stopniu rozwinięte, poszerzone i pogłębione. Nauczanie chemii, z natury rzeczy kierunku w dużej mierze laboratoryjnego, musiało w wyjątkowym stopniu ulec tym przemianom. Byłoby wielkim błędem odrzucenie doświadczeń czasu pandemii i całego bogactwa opracowanych i wypracowanych wtedy materiałów zdalnych oraz metod ich zastosowania podczas ćwiczeń laboratoryjnych. Filmy, quizy i cały szereg innych materiałów zdalnych, gromadzone na naszej platformie, mogą zostać wykorzystane w celu wzbogacenia i ulepszenia tradycyjnych sposobów prowadzenia zajęć w warunkach pracy stacjonarnej. Jest to jednocześnie zabezpieczenie na wypadek, gdyby z różnych powodów znów nastąpiła konieczność czasowego powrotu do nauki zdalnej. Ponadto nasze akademickie doświadczenia mogą być przydatne dla innych sektorów (szkoły średnie, systemy szkoleń zawodowych w sektorze chemicznym); w tym zakresie współpracujemy z Sektorową Radą ds. Kompetencji Sektora Chemicznego.

Wystąpienie sfinansowane z projektu Digital Support in Chemistry Teaching (DISTINCT) – Erasmus+ Partnerstwo Współpracy nr 2021-1-PL01-KA220-HED-000027619

Sfinansowane ze środków UE. Wyrażone poglądy i opinie są jedynie opiniami autora lub autorów i niekoniecznie odzwierciedlają poglądy i opinie Unii Europejskiej lub Narodowej Agencji (NA). Unia Europejska ani NA nie ponoszą za nie odpowiedzialności.



Magia Światła Łukasiewicza – etap II

Magdalena Tomaka, Julia Woch, Kamil Korasiak, Ilona Scudło, Simona Furgol, Natalia Biernat*,
Magdalena Zarębska, Szymon Brekier, Katarzyna Malorna, Ewa Sabura

Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia"
e-mail: natalia.biernat@icso.lukasiewicz.gov.pl

Projekt Magia Światła Łukasiewicza – etap II jest kontynuacją projektu pt. "Magia Światła Łukasiewicza-warsztaty chemiczne dla dzieci w wieku przedszkolnym i szkolnym – etap I" z zrealizowanego w ramach programu MEiN SON w latach 2022-2023 (SONP/SP/514634/2021).

To inicjatywa popularyzująca nauki takie jak chemia, fizyka, biotechnologia i farmacja wśród dzieci i młodzieży. Idea projektu bazuje na autorskim programie, którego forma pozwala na samodzielne wykonywanie przez uczestników eksperymentów o różnym stopniu trudności pod okiem doświadczonych badaczy. **Celem realizowanego projektu jest popularyzacja i ułatwienie zrozumienia jednej z najistotniejszych nauk przyrodniczych – chemii.** Projekt dodatkowo umożliwi uczestnikom **zapoznanie się z postacią** wybitnego polskiego chemika, farmaceuty, przedsiębiorcy oraz wynalazcy lampy naftowej – **Ignacego Łukasiewicza**. Wraz z dwukrotną polską noblistką – Marią Skłodowską-Curie, prezentuje on swój wkład w rozwój polskiej nauki a eksperymenty są ściśle związane z narracją historyczną dotyczącą jego życia. Projekt obejmuje **cykl 8 warsztatów chemicznych**, przeprowadzanych w placówkach oświatowych na terenie województwa opolskiego i śląskiego dla dzieci w wieku przedszkolnym i wczesnoszkolnym. Na terenie Instytutu organizowane będą **4 edycje Pikników Naukowych** dla uczniów klas 4-6, jako kolejna forma popularyzująca ściśle dziedziny nauki. Pikniki rozpoczynają się autorskim pokazem chemicznym, w którym nie brakuje pirotechniki, wybuchów i ognia. Popularyzacja odbywa się za pośrednictwem plenerowych warsztatów z udziałem I. Łukasiewicza, M. Skłodowskiej-Curie oraz naukowców przybliżających tajniki kuchni molekularnej. Dodatkową formą empirycznej promocji nauki jest mobilny park naukowy udostępniony uczestnikom wydarzenia. Podczas plenerowych pikników w atrakcyjny i niecodzienny sposób popularyzowane są osiągnięcia i praca naukowców a uczestnicy mają okazję zapoznać się z osobami I. Łukasiewicza oraz M. Skłodowskiej-Curie oraz przydatnością ich odkryć naukowych w codziennym życiu. Dodatkowo, by rozszerzyć grupę docelową projektu w tym etapie, zaproponowaliśmy również zaangażowanie starszej młodzieży i popularyzację zawodu naukowca chemika poprzez **program 6 wizyt studyjnych** w Łukasiewicz-ICSO "Blachownia". To wydarzenie skierowane jest do klas kierunków chemicznych i pokrewnych szkół ponadpodstawowych z województwa opolskiego i śląskiego. W programie wizyt zaplanowany jest wykład motywacyjny: Dlaczego warto zostać naukowcem? oraz wizyty w laboratoriach i halach technologicznych Grup Badawczych Instytutu.

Szacowana **liczba uczestników projektu to 720 osób**. Ponadto, w otwartym dostępie on-line opublikowanych zostanie **10 filmów edukacyjnych wraz z konspektami** opisującymi proste doświadczenia chemiczne do powtórzenia z dziećmi w domu, przedszkolu lub szkole.

Podziękowania: Projekt „Magia Światła Łukasiewicza – etap II” jest dofinansowany ze środków Budżetu Państwa, w ramach programu: SON MEiSW; nr umowy: POPUL/SN/0342/2023/01.



Objętościowe metody analizy ilościowej w toku kształcenia chemicznego

Kamil Cieślak, Małgorzata Bartoszewicz, Renata Jastrząb

*Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Laboratorium ds. Dydaktyki Chemii
i Kontaktów z Otoczeniem Społecznym, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: kamil.cieslak@amu.edu.pl*

Kurs „Objętościowe metody analizy ilościowej” dedykowany jest uczniom szkół ponadpodstawowych, studentom oraz osobom kształcącym się w zawodzie technika analityka. Przeprowadzono ankietę na temat oczekiwań w zakresie środków dydaktycznych wśród 190 osób w tym 51 nauczycieli oraz 139 uczniów szkół ponadpodstawowych. Zebrane dane pozwoliły sformułować następujące wnioski: · istnieje zapotrzebowanie na krótkie materiały filmowe z chemii wśród uczniów i nauczycieli; · 78,5% nauczycieli chciałoby wspomagać swoje zajęcia krótkimi materiałami filmowymi w formie TikToków, Instagram Reels, YouTube Shorts itp.; · ponad połowa uczniów (58,3%) korzysta z krótkich materiałów popularnonaukowych zamieszczonych na platformach takich jak YouTube, TikTok, Instagram. Na podstawie informacji zwrotnej przystąpiono do tworzenia kursu, a następnie przeprowadzono badania pedagogiczne przydatności przygotowanych materiałów. Wyniki ankiety pozwoliły na ocenę skuteczności stosowanych środków dydaktycznych. Zmodyfikowane materiały dydaktyczne zostały umieszczone w aplikacji TikTok na profilu @chemikanalitik, który swym zasięgiem obejmuje ponad 4500 użytkowników, głównie w wieku 18-24 lat, z Polski (77%), Stanów Zjednoczonych (30%), Białorusi (7%) i Ukrainy (6%).

Sekcja 10

Forum Młodych





MOFLANDIA - kraina materiałów „szytych na miarę”

Dariusz Matoga

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,
e-mail: dariusz.matoga@uj.edu.pl*

Szkielety metalo-organiczne (ang. metal-organic frameworks, MOFs) stanowią bardzo liczną grupę materiałów charakteryzujących się modułową budową, krystalicznością i porowatością. Cechy te zapewniają unikalne możliwości ich projektowania i badania pod kątem różnych zastosowań, takich jak magazynowanie i separacja gazów, wykrywanie chemiczne, kataliza, dostarczanie leków czy też magazynowanie i konwersja energii. Materiały MOF o pożądanym właściwościach można uzyskać na drodze łączenia molekularnych bloków budulcowych lub poprzez zastosowanie odpowiednich modyfikacji postsyntetycznych.

W trakcie wykładu przedstawione zostaną podstawowe pojęcia występujące w świecie materiałów MOF, przy czym wybrane aspekty zostaną zilustrowane przykładami z literatury oraz z badań własnych. Wybrane autorskie układy JUK-x przedstawione będą w roli przewodników protonowych, składników kompozytowych czujników rezystancyjnych oraz reaktywnych platform pozwalających na kowalencyjną funkcjonalizację.



Kilka eksperymentów, których najprawdopodobniej nie znasz, a powinieneś

Błażej Gierczyk, Maciej Zalas

e-mail: hanuman@amu.edu.pl, maciej.zalas@amu.edu.pl

Pokaz eksperymentu jest jedną z najefektowniejszych, ale przede wszystkim najefektywniejszych form ilustracji wiedzy z dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych. Chemia jest w tej kwestii niedościgniona, gdyż bogactwo formy, treści i ekspresji pokazu chemicznego ograniczone jest właściwie wyłącznie wiedzą i umiejętnościami wykładowcy oraz bezpieczeństwem publiczności. Pomimo tego, eksperyment relatywnie rzadko gości na salach wykładowych Wydziałów Chemicznych, a szkoda.

Prezentacja będzie zbiorem luźno powiązanych (bądź niepowiązanych) ze sobą eksperymentów wraz z ich krótkim omówieniem. Wybrano pokazy rzadko wykonywane, w większości wypadków łatwe do zrealizowania i posiadające duży potencjał dydaktyczny. Biorąc pod uwagę niezwykłą istotność uatrakcyjniania prezentacji naukowych, dydaktycznych i popularyzatorskich treści naukowych, dydaktycznych i popularyzatorskich, często trudnych do zrozumienia dla przeciętnego, ale i nieprzeciętnego odbiorcy, wykład chcemy potraktować jako inspirację dla Państwa przyszłych działań dydaktycznych.



Rozwój koloidalnych metod syntezy nanocząstek ZnTe: rola polarnych rozpuszczalników w kształtowaniu jakości i stabilności materiału

Justyna Proszek¹, Jakub Kluk¹, Inna Ivashchenko¹, Marta Gajewska², Katarzyna Matras-Postołek¹

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej (C-5), Warszawska 24, 31-155 Kraków.
e-mail: justyna.proszek@doktorant.pk.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Nanocząstki tellurku cynku (ZnTe), będące półprzewodnikami z grupy II-VI, mają szerokie zastosowanie w technologiach optoelektronicznych, w tym w diodach LED, ogniwach fotowoltaicznych, fotodetektorach światła widzialnego, detektorach promieniowania rentgenowskiego oraz emiterach.¹ Chociaż materiał prezentuje duży potencjał ze względu na swoje właściwości, ich praktyczne wykorzystanie na szeroką skalę jest ograniczone ze względu na trudności związane z zaprojektowaniem powtarzalnej metody syntezy, która pozwalałaby na precyzyjne kontrolowanie parametrów nanocząstek - kluczowych dla optymalnej wydajności urządzeń.

Metoda koloidalna stanowi najpopularniejszą technikę syntezy nanocząstek ZnTe i oferuje dobre rezultaty, choć zsyntezowane w roztworze niewodnym nanocząstki mogą wykazywać ograniczoną biokompatybilność,² dlatego ważne jest tworzenie nowych metod oraz rozwijanie i optymalizacja istniejących podejść.

W naszych badaniach zastosowano metodę syntezy wodnej z użyciem krótkołańcuchowych ligandów tiolowych, co pozwoliło na zwiększenie rozproszenia i stabilności nanocząstek. Ten postęp w metodologii syntezy stanowi obiecujący krok w kierunku uzyskania stabilnych nanocząstek ZnTe o kontrolowanych właściwościach, co umożliwi ich szersze wykorzystanie w przemyśle optoelektronicznym i innych zaawansowanych aplikacjach technologicznych, takich jak foto- oraz elektrokataliza.³ Zastosowanie wody jako rozpuszczalnika pozwala uniknąć wysokowrzących i toksycznych prekursorów.

Charakterystykę otrzymanych nanocząstek przeprowadzono za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektrometrii fotoelektronów (XPS) oraz spektrometrii mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF-SIMS). Optyczne właściwości nanocząstek oceniono za pomocą spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis i fotoluminescencyjnej. Otrzymane nanocząstki ZnTe charakteryzowały się średnicą w zakresie od 2 do 7 nm z wyraźnie zaznaczoną homogenicznością rozmiaru, co potwierdziły obrazy TEM. Analiza XRD wykazała dobrą krystaliczność, co świadczy o skuteczności metody wodnej w kontrolowaniu fazy krystalicznej nanocząstek.

Synteza wodna nanocząstek ZnTe stanowi powtarzalną metodę umożliwiającą wytwarzanie nanomateriałów półprzewodnikowych o wysokiej jakości. Przyszłe badania będą skoncentrowane na dalszej optymalizacji procesu oraz rozwijaniu nowych zastosowań w przemyśle optoelektronicznym.

Podziękowanie: Badania prowadzono dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Opus Lap o numerze UMO-2021/43/ST5/01536, pn. „Nanoklastry ZnTe o wielkości magicznej: platforma wysokowydajnej redukcji chemicznej”

1. T. Tanka et al. Enhanced Light Output from ZnTe Light Emitting Diodes by Utilizing Thin Film Structure, *Appl. Phys. Express* 2009, 2, 122101;
2. B. A. Kairdolf et al. Semiconductor Quantum Dots for Bioimaging and Biodiagnostic Applications, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2013, 6, 143;
3. Wang, C. Et al. „Recent Progress in Visible Light Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide.” *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 865–884;



Funkcjonalizacja sferulitów: post-syntetyczna modyfikacja tetrazynowej sieci metalo-organicznej JUK-74

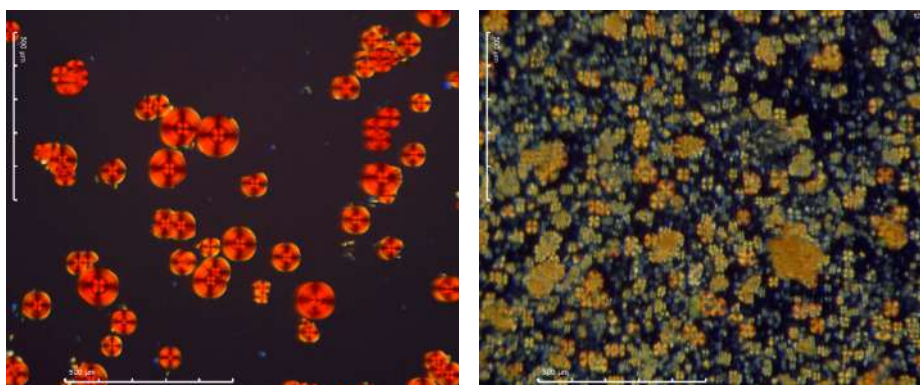
Gabriela Kowacz, Damian Jędrzejowski, Dariusz Matoga

Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: gabriela.kowacz@student.uj.edu.pl

Sieci metalo-organiczne, MOFy, (ang. metal-organic frameworks) są polimerami koordynacyjnymi wyróżniającymi się porowatością, które znajdują zastosowania w wielu gałęziach przemysłu, takich jak magazynowanie i separacja gazów, kataliza oraz konstrukcja nośników biocząsteczek.

Jednym z wyzwań w syntezie sieci metalo-organicznych jest otrzymanie materiału z wolnymi grupami funkcyjnymi, które mogłyby koordynować do centrów metalicznych. Jest to możliwe poprzez modyfikacje post-syntetyczne na ligandach organicznych, centrach metalicznych lub poprzez wprowadzanie cząsteczek gości. Ligandy można modyfikować w wyniku ich wymiany na inne ligandy organiczne lub wprowadzając zmiany w ich strukturze. Kowalencyjne modyfikacje ligandów można przeprowadzać za pomocą wielu reakcji, jedną z nich jest reakcja iEDDA, czyli reakcja Dielsa-Aldera z odwróconym zapotrzebowaniem elektronowym, dzięki której można wprowadzać do materiału różnorodne grupy funkcyjne, w tym zasadowe ($-\text{NH}_2$), kwasowe ($-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) oraz obojętne (objętościowe grupy alkilowe), bez ingerencji w strukturę krystaliczną materiału.

Monokryształy nie zawsze zachowują periodyczność w każdej skali. W materiałach, których większe elementy (nanopręty czy nanocząstki) wykazują wzajemne uporządkowanie, nazywamy superstrukturami. Jedną z nich są sferulity, tworzone głównie przez proste polimery organiczne, takie jak polietylen, dla których wymagana jest albo struktura typu dendrymeru, albo radialne upakowanie nanoprętów. Struktury te charakteryzuje występowanie „krzyża maltańskiego” w świetle liniowo spolaryzowanym. Do tej pory, znana jest jedna sieć metalo-organiczna, która może krystalizować w formie sferulitów, MOF-74. Podczas prezentacji zostanie przedstawiona jej tetrazynowa wersja, JUK-74, oraz wykonane na niej modyfikacje post-syntetyczne za pomocą reakcji iEDDA.



Rys. 1. Sferulity sieci JUK-74 obserwowane w świetle spolaryzowanym przed oraz po reakcji iEDDA.

1. Feng et al., Chem 6, 2020, 460–471;
2. Feng et al., Chem. Sci., 2020, 11, 1643;
3. M. Linares-Moreau, L. Brandner, M. Velasquez-Hernandez, J. Fonseca, Y. Benseghir, J. Min Chin, D. MasPOCH, C. Doonan, P. Falcaro, Adv. Mater., 2024, 36, 2309645.



Mechanochemiczne kształtowanie hierarchicznej porowatości w sieci ZIF-8

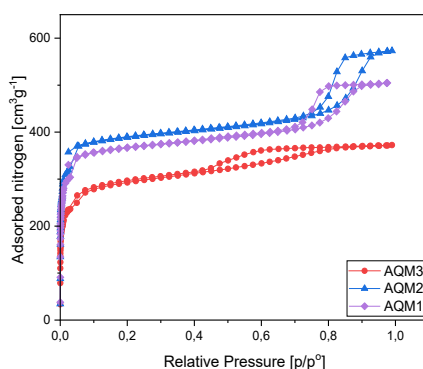
Valerii Marmysh, Dariusz Matoga

Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
e-mail: valeriy.marmysh@student.uj.edu.pl

Sieci metalo-organiczne (MOF) są nową klasą hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych [1], których chemia rozwijana jest od niespełna trzech dekad. Jako podklasa polimerów koordynacyjnych wyróżniają się projektowalną i dostrajaną porowatością, dzięki czemu mogą znajdować zastosowanie w szeregu różnych dziedzin nauki i przemysłu, jak chociażby w magazynowaniu gazów [2], selektywnej adsorpcji wybranych cząsteczek z różnych faz czy też katalizie [3].

MOFy o wysokim zróżnicowaniu struktury są szczególnie cenione w kontekście katalizy z powodu obecności modyfikowalnych wolnych centrów metalicznych oraz możliwości pre- oraz post-syntetycznego wbudowywania dowolnych grup funkcyjnych które odgrywają kluczową rolę w procesach katalitycznych [4]. W heterogenicznych reakcjach katalitycznych kluczowe znaczenie ma zarówno ekspozycja aktywnych centrów katalitycznych, jak i możliwość dyfuzji substratów i produktów. Kontrola porowatości materiałów jest możliwa nie tylko poprzez rozbudowywanie rodzin IRMOF, ale także dzięki możliwości syntezy materiałów o bardziej złożonych strukturach. Dla mikroporowatych sieci typu MOF, takich jak ZIF-8, pożądana jest hierarchiczna porowatość, ze szczególnym uwzględnieniem obecności mezoporów. Mezopory definiujemy jako wolne przestrzenie o średnicy od 2 do 50 nm.

W tej prezentacji zostanie przedstawiony materiał oparty na ZIF-8, uzyskany przyjazną dla środowiska techniką syntezy mechanochemicznej w ciele stałym, z wykorzystaniem nowatorskiego modulatora będącego metaloligandem z dodatkowym ugrupowaniem jonowym, i serii podobnych związków dzięki czemu uzyskano materiał charakteryzujący (Rysunek 1) się hierarchiczną porowatością – strukturą zarówno mikro-, jak i mezoporowatą.



Rysunek 1. Izotermy adsorpcji azotu otrzymanych materiałów.

Podziękowania: Podziękowanie dla Narodowego Centrum Nauki za finansowanie badań w ramach projektu OPUS 18 (D.Matoga).

1. S. Batten, Champness, X-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk; Pure Appl. Chem., 2013, 85, 1715-1724
2. Zhang, Z.; Yao, Z.-Z.; Xiang, S.; Chen, B. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 2868-2899.
3. Corma A, García H, Llabrés i Xamena FX.. Chem Rev. 2010 Aug 11;110(8):4606-55.
4. L. Zhu, Z.Q. Liu, H.L Juang, L.B. Sun, Chem. Rev., 2017, 117, 8129-81Pol. J. Chem. 2005, 77, 2405



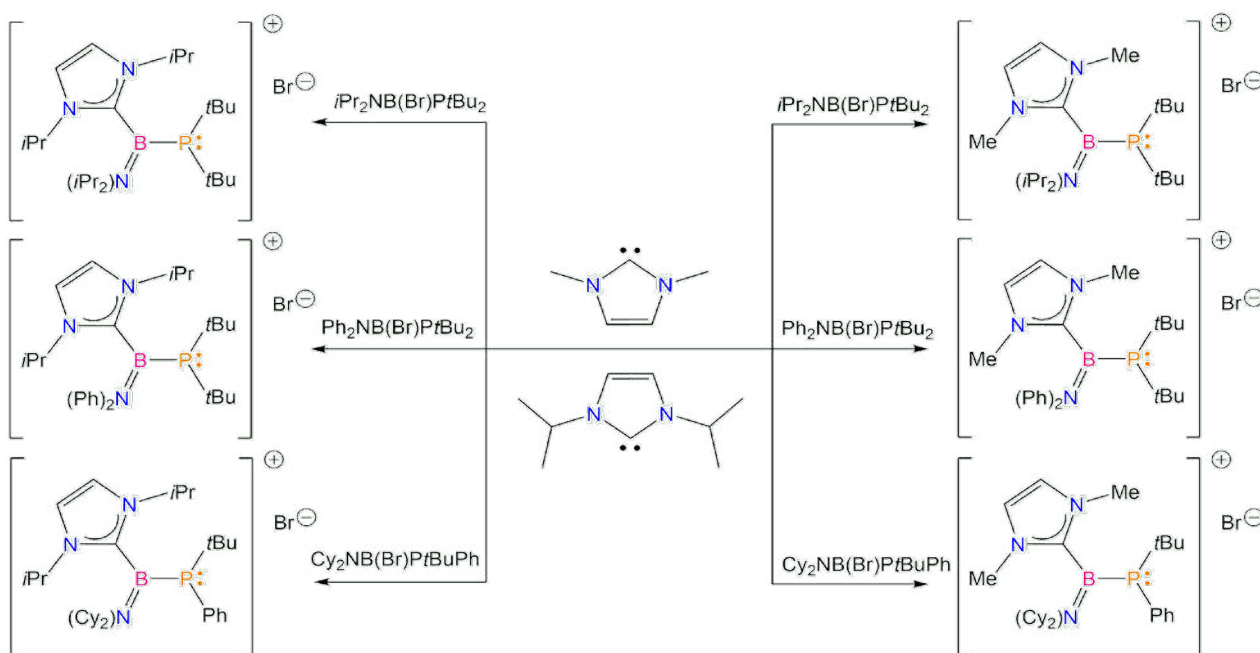
Kationy fosfinoboreniowe stabilizowane N-heterocyklicznymi karbenami

Tomasz Wojnowski, Kinga Kaniewska-Laskowska, Anna Ordyszewska, Hanna Halenka,
Jarosław Chojnacki, Rafał Grubba

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny i Centrum Materiałów Przyszłości,
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk,
e-mail: s180637@student.pg.edu.pl*

Kataliza jest zdominowana przez związki metali przejściowych, niestety ich ograniczona dostępność, wysoka cena, a także aspekty środowiskowe są czynnikiem limitującym ich zastosowanie. W związku z tym należy zwrócić swoją uwagę w kierunku projektowania układów opartych na szeroko dostępnych pierwiastkach grup głównych. Niskokoordynacyjne związki boru i fosforu potrafią naśladować właściwości metali przejściowych i dlatego znalazły zastosowanie w aktywacji małych cząsteczek oraz jako katalizatory niemetaliczne¹.

Niskokoordynacyjne układy zawierające wiązania P-B są wysoce reaktywne. W celu ich stabilizacji zastosowaliśmy silnie σ -donorowe ligandy - N-heterocykliczne karbeny (NHC). Sole fosfinoboreniowe otrzymaliśmy, z wysoką wydajnością, w wyniku reakcji bromo(amino)boranów z N-heterocyklicznymi karbenami (Rys. 1). Warto podkreślić, że otrzymane przez nas kationy fosfinoboreniowe posiadają niespotykaną wśród kationów boru strukturę, gdzie centrum kwasowe Lewisa jest bezpośrednio związane z centrum zasadowym Lewisa, zatem łączą one cechy kwasów i zasad Lewisa co czyni je skutecznymi aktywatorami silnych wiązań chemicznych².



Rys. 1. Synteza soli fosfinoboreniowych.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane ze środków Politechniki Gdańskiej w ramach projektu ARGENTUM DEC-20/2021/IDUB/I.3.3 finansowanego w ramach programu – Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

1. Douglas W. Stephan, Gerhard Erker, *Angew. Chem. Int.* 2015, 54, 6400-6441.
2. K. Kaniewska-Laskowska, A. Ordyszewska, T. Wojnowski, H. Halenka, M. Czapla, J. Chojnacki, R. Grubba, *Dalton Transactions*, 2023, 43, 16061-16066



Synteza nowych zasad Shiffa opartych na strukturze 4(3H)chinazolonu jako potencjalnych sond komórkowych

Mateusz Jasica^{1*}, Wioleta Cieślik¹, Jacek Mularski¹, Barbara Czaplńska¹, Robert Musioł¹

¹*Institut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Polska. mateusz.
e-mail: jasica.us@gmail.com*

Chinazolon jest związkami aromatycznym heterocyklicznym, z grupą karbonylową. Związek ten występuje w dwóch izomerach: 2-chinazolon oraz 4-chinazolon. Pochodne chinazolonu wykazują aktywność biologiczną. Obecnie opracowuje się leki bazujące na chinazolonie, mające zastosowanie w leczeniu chorób bakteryjnych, grzybiczych, wirusowych, nowotworowych, stanów zapalnych. Wpływają również pozytywnie przy leczeniu depresji, choroby Alzheimera i innych. W niniejszej pracy przedstawiono opracowane pochodne chinazolonu, w postaci zasad Schiffa jako potencjalnych sond komórkowych, które mogą być używane do wykrywania lub pomiaru określonych parametrów wewnątrz komórek. Związki przebadano fizykochemicznie. Spektrometria NMR oraz MS wykazała otrzymanie zaprojektowanych związków. Spektroskopia UV-Vis oraz fluorymetria wykazały maksima wzbudzeń przy długości fal powyżej 360 nm oraz duże przesunięcia Stokes'a co pozwala na zastosowanie tych związków do wybarwiania komórek oraz ich obserwacji za pomocą mikroskopu fluorescencyjnego. Związki te należy przebadać pod kątem biologicznym, by móc określić ich ścisłe przeznaczenie.



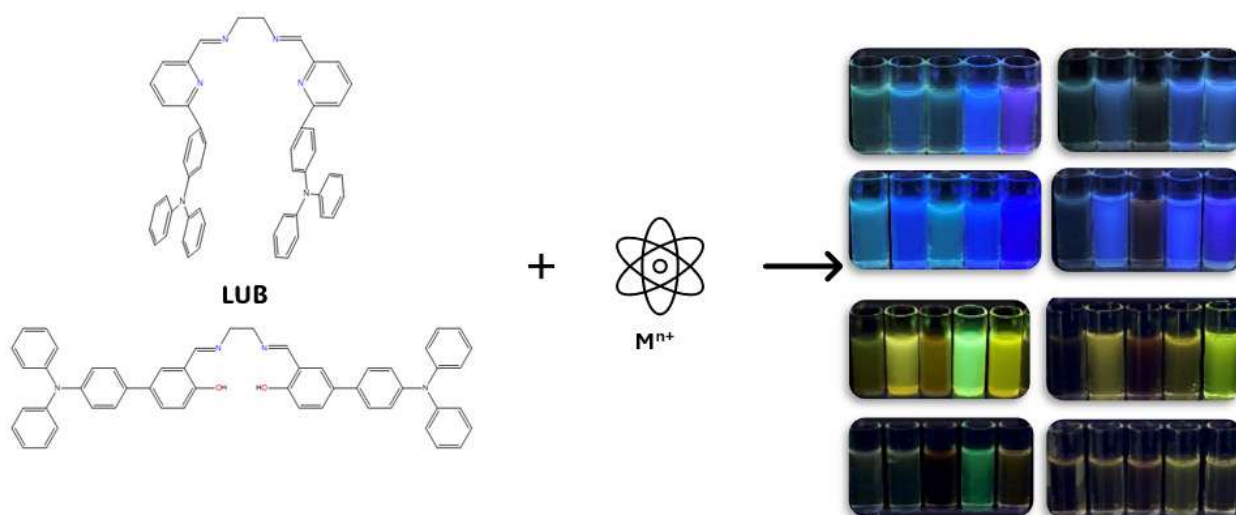
Zasady Schiffa jako luminescencyjne kompleksy jonów metali przejściowych

Sergiusz Napierała, Monika Wałęsa-Chorab

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
e-mail: sergiusz.napierala@amu.edu.pl

Związki kompleksowe π -sprzężonych ligandów z jonami metali przejściowych znane są od dawna i przyciągają duże zainteresowanie swoimi właściwościami, takimi jak właściwości luminescencyjne¹, katalityczne² oraz biomedyczne³. Zasady Schiffa, będące iminami powstałymi w wyniku kondensacji amin z aldehydami lub ketonami, odgrywają istotną rolę w chemii koordynacyjnej, ze względu na ich zdolność do tworzenia stabilnych kompleksów z metalami grupy *d* oraz *f*.

W wystąpieniu przedstawiona zostanie synteza kompleksów jonów metali przejściowych z dwoma ligandami (N_4 -donorowym oraz N_2O_2 -donorowym). Kompleksy zostały zbadane pod kątem ich właściwości luminescencyjnych. Stwierdzono, że wykazują one emisję w cieple stałym oraz właściwości solwatochromowe. Wykazano m.in., że w kompleksie zawierającym jony Co^{2+} widoczny jest dodatni efekt solwatochromowy, a w kompleksach z ligandem N_2O_2 -donorowym, w wielu przypadkach występuje pojawienie się nowych pasm emisji wpływających na zmiany barwy emitowanego światła.



Rys. 1. Schemat ilustrujący reakcje syntezy oraz właściwości fluorescencyjne otrzymanych związków kompleksowych.

Podziękowanie: Projekt finansowany ze środków Ministra Edukacji i Nauki w ramach Programu „Perły Nauki” na podstawie umowy nr PN/01/0202/2022.

1. Wegeberg, C. & Wenger, O. S. Luminescent First-Row Transition Metal Complexes. *JACS Au* **1**, 1860–1876 (2021).
2. Winter, A. & Schubert, U. S. Metal-Terpyridine Complexes in Catalytic Application – A Spotlight on the Last Decade. *ChemCatChem* **12**, 2890–2941 (2020).
3. Uddin, M. N., Ahmed, S. S. & Alam, S. M. R. REVIEW: Biomedical applications of Schiff base metal complexes. *J Coord Chem* **73**, 3109–3149 (2020).



Elektrokatalizator anodowego wydzielenia tlenu na bazie węgli mezoporowatych: rola funkcjonalizacji nośnika

Magdalena Lofek¹, Dominik Maj¹, Aleksander Ejsmont², Termeh Darvishzad¹,
Joanna Gościańska², Paweł Stelmachowski¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: magda.lofek@doctoral.uj.edu.pl

W obliczu rosnącego zapotrzebowania na energię, kryzysu klimatycznego i wyczerpywania zasobów paliw kopalnych konieczne jest znalezienie ekologicznych źródeł energii. Jedną z alternatyw jest wodór otrzymywany na drodze elektrochemicznego rozkładu wody z wykorzystaniem prądu z odnawialnych źródeł energii (OZE). Etapem limitującym szybkość elektrolizy, ze względu na złożoność procesów przenoszenia elektronów jest reakcja anodowego wydzielenia tlenu (oxygen evolution reaction, OER), stąd konieczność stosowania elektrokatalizatorów. Wciąż dużym wyzwaniem jest opracowanie taniego, lecz aktywnego i stabilnego układu elektrokatalitycznego. Jak dotąd najaktywniejsze katalizatory bazują na rutenie i irydzie, lecz ich wysoki koszt i ograniczona dostępność skłaniają do poszukiwania tańszych zamienników.

W ramach przedstawionych badań opracowano kobaltowe układy elektrokatalityczne do anodowego wydzielenia tlenu, oparte na mezoporowatych nośnikach węglowych. Głównym celem było zbadanie wpływu funkcjonalizacji powierzchni nośnika węglowego na dyspersję kobaltu oraz aktywność katalizatora w procesie OER. Węgle zostały otrzymane metodą twardego szablonu, a ich powierzchnia została sfunkcjonalizowana przy użyciu niskotemperaturowej plazmy tlenowej. Kobalt wprowadzono za pomocą metody hydrotermalnej.

Charakterystykę otrzymanych układów elektrokatalitycznych przeprowadzono przy użyciu spektroskopii Ramana, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów, spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zbadano także aktywność elektrokatalityczną i stabilność elektrokatalizatorów, wykorzystując m.in. chronoamperometrię.

Wyniki badań wykazały, że funkcjonalizacja plazmą nie wpływa na stopień uporządkowania materiałów węglowych ani ilość wprowadzonego kobaltu. Jednakże ma kluczowe znaczenie dla dyspersji fazy aktywnej. Analiza fazowa wykazała, że kobalt jest lepiej zdyspergowany na zmodyfikowanych nośnikach. Układy katalityczne oparte na sfunkcjonalizowanych nośnikach wykazywały także niższe nadpotencjały wydzielenia tlenu w porównaniu do elektrokatalizatorów na bazie niemodyfikowanych nośników.

Przedstawiona praca demonstrowa znaczenie odpowiedniej funkcjonalizacji powierzchni nośników węglowych dla elektrokatalizatorów OER. Plazma tlenowa jawi się w tym kontekście jako prosta, szybka i nieniszcząca metoda modyfikacji, mająca istotny wpływ na dyspersję fazy aktywnej oraz aktywność elektrokatalityczną.

Podziękowanie: Prezentowane badania stanowią część projektu badawczego OPUS nr 2020/37/B/ST5/01876 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.



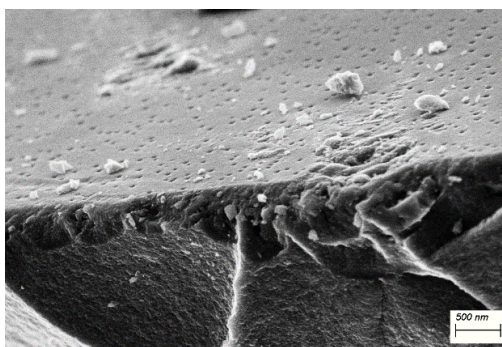
Wykorzystanie nowych materiałów węglowych z polimerów syntetycznych w elektrodach ujemnych ogniw sodowo-jonowych

Marta Chmielniak, Oskar Grabowski, Michał Krajewski, Magdalena Winkowska-Struzik,
Andrzej Czerwiński

*Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
e-mail: m.chmielniak@student.uw.edu.pl*

Ze względu na wysoką dostępność i niską cenę sodu, ogniwa sodowo-jonowe są obiecującymi zamiennikami obecnie szeroko wykorzystywanych ogniw litowo-jonowych. W ogniwach sodowych trudniej jest jednak zastosować powszechny w ogniwach litowych grafit, gdyż energia interkalacji grafitu jonami sodu jest większa niż dla litu, zaś Na^+ ma większy promień jonowy niż Li^+ [1].

Jako elektrody ujemne w ogniwach sodowych stosuje się więc materiały węglowe o większym nieuporządkowaniu struktury krystalicznej, co zwiększa odległości międzywarstwowe w domenach grafitowych. Sprzyja to interkalacji materiału sodem. Dodatkowo, wysoki stopień porowatości tych odmian węgla zwiększa ich powierzchnię właściwą, co korzystnie wpływa na adsorpcję i desorpcję jonów sodu na powierzchni elektrody, przez co wzrasta pojemność właściwa elektrod. Jedną z metod uzyskiwania takich odmian węgla jest obróbka termiczna materiałów polimerowych [2].



Rys. 1. Obraz SEM prezentujący porowaty materiał węglowy otrzymany w wyniku obróbki termicznej materiału polimerowego

W wyniku obróbki termicznej prostego polimeru syntetycznego, uzyskano porowate materiały węglowe (rys. 1). Następnie w układach trójelektrodowych z metalicznym sodem jako elektrodą pomocniczą i elektrodą odniesienia, zbadano ich odporność na kolejne cykle ładowania/rozładowania oraz odporność na dużą gęstość prądu rozładowania. Materiały wykazywały niskie spadki początkowej pojemności właściwej. W celu optymalizacji syntezy zbadano także, jak wzrost szybkości ogrzewania podczas obróbki termicznej wpływa na właściwości otrzymanego materiału. Z przeprowadzonych badań wynikało, że najwolniejsze tempo podnoszenia temperatury pozwoliło na uzyskanie materiału o najwyższych wartościach pojemności właściwej. Reakcja ta przebiegła jednocześnie z największą wydajnością.

Zastosowanie uzyskanych produktów w technologii ogniw sodowych może w znacznym stopniu przybliżyć moment komercjalizacji i wprowadzenia układów sodowo-jonowych na rynek bateryjny.

Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. „Wysokonapięciowe ogniwa sodowo-jonowe na bazie elektrod z eksfoliowanego grafitu” finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach umowy nr 2021/43/D/ST5/01220.

1. Y. Liu i in., PNAS USA 2016, 113.14 s. 3735–3739
2. T. Zhang i in., Chem. Rec. 2022, 22



Elektrolit stały zawierający ciecz jonową do użycia w bateriach litowo-jonowych

Klaudia Rogala, Leszek Niedzicki, Marta Kasprzyk, Aldona Zalewska

*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska
e-mail: klaudia.rogala.dokt@pw.edu.pl*

W ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie pojazdami elektrycznymi, zasilanymi wyłącznie akumulatorami litowo-jonowymi. Upowszechnienie zastosowania tego typu baterii może stwarzać duże ryzyko zapłonu lub eksplozji tego elementu. W dzisiejszych czasach najczęściej stosowanym elektrolitem na rynku jest mieszanina soli LiPF_6 , węglanów organicznych oraz różnych dodatków. Sól ta jest niestabilna termicznie i bardzo łatwo reaguje z nawet bardzo małą ilością wody, tworząc m.in. kwas fluorowodorowy oraz inne substancje potencjalnie niebezpieczne dla zdrowia i środowiska. W związku z tym, żeby bezpieczne korzystanie z takiej baterii było możliwe używa się substancji wychwytyjących wodę oraz kwas fluorowodorowy. Użycie elektrolitów ciekłych, w trakcie uszkodzenia baterii, doprowadza również do wycieku, a także ulotnienia lotnych rozpuszczalników do atmosfery. Dodatkowym problemem jest to, że produkcja tych ogniw musi odbywać się w bardzo czystym środowisku, co znacznie zwiększa koszty produkcji.

Potencjalnym rozwiązaniem wyżej wymienionych problemów okazały się elektrolity stałe, w których użyto sól LiTDI (4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolan litu). Sól ta jest stabilna termicznie oraz elektrochemicznie. Ponadto elektrolity, które zaprezentuję są niepalne i nie istnieje w nich ryzyko wycieku elektrolitu. Jednakże elektrolity stałe mają słabe właściwości mechaniczne oraz dość niskie przewodnictwo jonowe. Aby zniwelować ten efekt, zbadano zastosowanie cieczy jonowej, która posiada wspólny anion z solą, jako dodatku uplastyczniającego oraz zwiększającego przewodnictwo.

Badania obejmowały syntezę membran o różnym składzie cieczy jonowych i PVdF-HFP, z wykorzystaniem acetonu jako rozpuszczalnika. Membrany te analizowano przy użyciu technik elektrochemicznych, termicznych i mikroskopowych. Do zbadania stabilności termicznej układów wykorzystano różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Stabilność elektrochemiczną membran w stosunku do anody litowej zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) i woltamperometrii liniowej (LSV). Dodatkowo przeprowadzono pomiary przewodności w szerokim zakresie temperatur. Wszystkie badania elektrochemiczne wykonano na wielokanałowym potencjostato-galwanostacie z funkcją analizatora odpowiedzi częstotliwościowej VMP3 firmy Biologic Science Instruments. Wyniki pokazują zwiększoną przewodność bez zmniejszenia stabilności termicznych i elektrochemicznych, szczegóły zostaną pokazane na prezentacji



Thermal treatment as a key factor for obtaining top-grade core-shell NMC cathode materials for lithium-ion batteries

Michał Grygiel¹, Dominika A. Buchberger¹, Magdalena Winkowska-Struzik¹,
Natalia Firlej¹, Michał Struzik², Andrzej Czerwiński¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
e-mail: mm.grygiel2@uw.edu.pl

²Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Lithium-ion batteries (LIBs) continue to be one of the main technologies in the energy storage industry, powering various devices from portable electronics to electric vehicles. However, to meet the growing demand for higher energy density, longer cycle life, and improved safety, there is a pressing need for innovative electrode materials^[1]. In this presentation, we approach the development of an advanced positive electrode material for LIBs based on a core-shell structure, utilizing lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) with a nickel-rich core and a low-nickel shell.

The core-shell structures present a promising route for simultaneously enhancing the performance and stability of LIBs^[2]. By incorporating a nickel-rich core, it is possible to leverage its high capacity, while the low-nickel shell ensures reducing undesirable side reactions, such as electrolyte decomposition and transition metal dissolution^[3], thereby enhancing safety and longevity of the battery.

Our research focuses on electrochemical evaluation of various NMC compositions to determine the best materials for the core and the shell, focusing on specific capacity, rate performance and cyclability. As different stoichiometries of NMC usually require distinctive thermal treatment conditions^[4,5], a careful examination is needed in order to ensure proper crystal structure of both the core and the shell. In that regard we conducted a set of *in situ* and *ex situ* XRD studies on pristine materials. That results in combination with electrochemical assessment enabled us to match high-capacity nickel-rich NMC for the core with enhanced-stability low-nickel variants for the shell in terms of the best possible compatibility of thermal treatment conditions in mind.

This allows us to further study the core-shell NMC materials characterized by both satisfactory electrochemical performance and enhanced cyclic stability. This approach opens the possibility to develop LIBs with higher energy density, prolonged cycle life, and enhanced stability, crucial for meeting the evolving demands in the advancing energy storage sector.

Podziękowanie: This work was funded by the National Science Centre in Poland through the Sonata 17 programme (No. UMO-2021/43/D/ST5/03094).

1. M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* 2018, 30, 1800561.
2. H. Peiyu, Z. Hongzhou, Z. Zhongyue, Z. Lianqi, X. Xijin, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 4254–4279.
3. Li, T., Yuan, XZ., Zhang, L. et al. *Electrochem. Energ. Rev.* 3, 43–80 (2020).
4. Noh, H. J., Youn, S., Yoon, C. S., Sun, Y. K., *J. Power Sources* 233, 121–130 (2013).
5. Zheng, J., Yan, P., Estevez, L., Wang, C, Zhang, J. G., *Nano Energy* 49, 538–548 (2018).



Optymalizacja syntezy fluorofosforanu sodowo-wanadowego jako materiału elektrody dodatniej do ogniw sodowo-jonowych

Oskar Grabowski, Michał Krajewski, Magdalena Winkowska-Struzik, Andrzej Czerwiński

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa.
e-mail: o.grabowski@uw.edu.pl

Wśród innych materiałów elektrod dodatnich do baterii sodowo-jonowych, związki NASICON (Na Super Ionic Conductors) wyróżniają się unikalną strukturą krystaliczną, charakteryzującą się trójwymiarowym szkieletem tworzącym połączone ze sobą ścieżki migracji jonów sodu podczas pracy akumulatora. Ta otwarta trójwymiarowa struktura zapewnia niski opór dla dyfuzji Na^+ , umożliwiając szybkie ładowanie i rozładowywanie ogniw złożonych z tego typu materiałów. Ta cecha, w połączeniu z dużą stabilnością strukturalną i termiczną, sprawia, że związki NASICON są obiecującymi kandydatami na komercyjne materiały elektrody dodatniej do akumulatorów sodowo-jonowych.^{1,2}

Fluorofosforany sodowo-wanadowe (NVPF) o ogólnym wzorze $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_{3-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) są sztandarowymi przykładami materiałów elektrod dodatnich o strukturze NASICON. Charakteryzują się one wysoką teoretyczną pojemnością 128 mAh g^{-1} i wysokim potencjałem pracy wynoszącym 3,7 i 4,2 V względem Na^+/Na^0 dla fazy w pełni fluorowanej. Pomimo swoich zalet elektrochemicznych, wykorzystanie NVPF napotyka kilka trudności, z których najważniejszą jest występowanie niefluorowanego zanieczyszczenia – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) podczas syntezy.³ NVP jest również elektrochemicznie aktywnym materiałem o strukturze NASICON, jednak ze względu na niższą pojemność teoretyczną (117 mAh g^{-1}) i potencjał pracy (3,4 V względem Na^+/Na^0) jego obecność w elektrodach zawierających NVPF prowadzi do niższej gęstości energii.

W naszych badaniach skupiamy się na optymalizacji procedury syntezy NVPF poprzez badanie wpływu warunków obróbki termicznej, nadmiaru jonów fluoru i sodu, zawartości węgla itp. Czystość fazowa zsyntetyzowanych próbek została zbadana za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Skaningowa mikroskopia elektronowa w połączeniu ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii zostały zastosowane do zbadania ich morfologii i składu pierwiastkowego. Testy elektrochemiczne przeprowadzono w trójelektrodowym układzie typu Swagelok® z sodem jako elektrodą pomocniczą i odniesienia. Jako elektrolit zastosowano 1 M roztwór NaClO_4 w węglanie etylenu i węglanie propylenu z dodatkiem lub bez dodatku węglanu fluoroetylenu. W wyniku optymalizacji z powodzeniem uzyskaliśmy materiał NVPF wolny od zanieczyszczenia w postaci NVP o wysokiej odporności na wysokie natężenia prądu rozładowania (94% zachowania pojemności, gdy prąd rozładowania został zwiększony z 1 C do 10 C) i doskonałej odporności cyklicznej (97% zachowania pojemności po 50 ciągłych cyklach ładowania/rozładowania w 1 C).

Przedstawione rezultaty badań są wynikiem realizacji projektu pt. „Wysokonapięciowe baterie sodowo-jonowe na bazie elektrod z eksfoliowanego grafitu” finansowanego przez NCN w ramach umowy nr 2021/43/D/ST5/01220.

1. J.B. Goodenough, H.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures, Mater. Res. Bull. 11 (1976) 203–220. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5).
2. Q. Zhou, L. Wang, W. Li, K. Zhao, M. Liu, Q. Wu, Y. Yang, G. He, I.P. Parkin, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, J. Zhang, X. Sun, Sodium Superionic Conductors (NASICONs) as Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries, Electrochem. Energy Rev. 4 (2021) 793–823. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00120-8>.
3. Z. Yang, G. Li, J. Sun, L. Xie, Y. Jiang, Y. Huang, S. Chen, High performance cathode material based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_x$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries, Energy Storage Mater. 25 (2020) 724–730. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.014>.

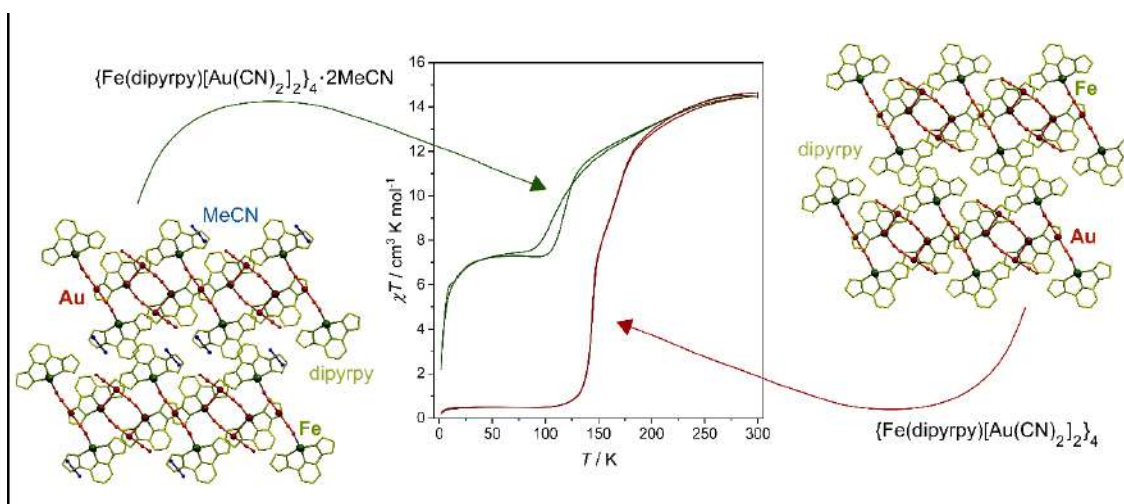


Przejścia spinowe w układach koordynacyjnych żelaza(II) z dicyjanozłocią(I) wspieranych przez oddziaływania metalofilowe

Kseniia Boidachenko, Michal Liberka, Barbara Sieklucka, Szymon Chorazy

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: kseniia.boidachenko@doctoral.uj.edu.pl

Jednym z najbardziej efektywnych podejść do projektowania materiałów wykazujących termicznie indukowane przejścia spinowe (*spin crossover*, SCO) jest zastosowanie jonów Fe^{2+} w oktaedrycznej sferze koordynacyjnej z N-donorowymi ligandami organicznymi lub nieorganicznymi.¹ Strategia ta może być realizowana przez koordynację ligandów N-donorowych oraz policyjanometalów przez centra metaliczne $\text{Fe}(\text{II})$, co umożliwi kontrolowane indukowanie SCO w różnym zakresie temperatur.^{2,3} W naszej pracy skoncentrowaliśmy się na połączeniu centrów $\text{Fe}(\text{II})$ z jonami dicyjanozłocią(I) w celu otrzymania efektu SCO oraz modyfikacji ich charakterystyki poprzez wspierające interakcje aurofilowe, $\text{Au}-\text{Au}$.⁴ Prezentujemy warstwową sieć koordynacyjną, $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipyropy})][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_4\} \cdot 2\text{MeCN}$ (dipyropy = 2,6-di(1-pirazolylo)pirydyna), która wykazuje gwałtowne, choć niepełne, przejście spinowe kompleksów $\text{Fe}(\text{II})$ w okolicach temperatury około 150 K. Po usunięciu cząsteczek rozpuszczalnika, zaobserwowano zmienione właściwości magnetyczne, które ujawniają pełny efekt SCO na wszystkich centrach $\text{Fe}(\text{II})$ (Rys. 1). Dodatkowo, w pracy szczegółowo omówiono wpływ cząsteczek rozpuszczalnika oraz interakcji metalofilowych na przełączanie cech SCO. Podkreślono, że obecność cząsteczek rozpuszczalnika odgrywa kluczową rolę w inicjowaniu przejść spinowych oraz w ich regulacji. Otrzymane wyniki wpisują się światowe badania dotyczące projektowania i optymalizacji materiałów SCO, otwierając potencjalne zastosowania w obszarach, takich jak przechowywanie i przetwarzanie informacji oraz wykrywanie czynników chemicznych i fizycznych.



Rys. 1. Polimery koordynacyjne, $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipyropy})][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_4\} \cdot 2\text{MeCN}$ z lokalizacją cząsteczek MeCN w strukturze krystalicznej (po lewej), struktura krystaliczna fazy $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipyropy})][\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_4\}$ bez cząsteczek rozpuszczalnika (po prawej), a także uzyskane przełączenie krzywych magnetycznych $\chi_M T$ (środek).

Podziękowanie: Praca ta została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki, projekt OPUS-20, 2020/39/B/ST5/02815, *Przejścia spinowe w multifunkcyjnych policyjanowych materiałach molekularnych*.

1. M. C. Muñoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 2068.
2. S. Chorazy, T. Charytanowicz, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, 59, 15741.
3. T. Charytanowicz, J. J. Zakrzewski, et al., *J. Appl. Phys.*, 2021, 129, 143902.
4. B. R. Mullaney, M. Goux-Capes, D. J. Price, et al., *Nat. Commun.*, 2017, 8, 1053.

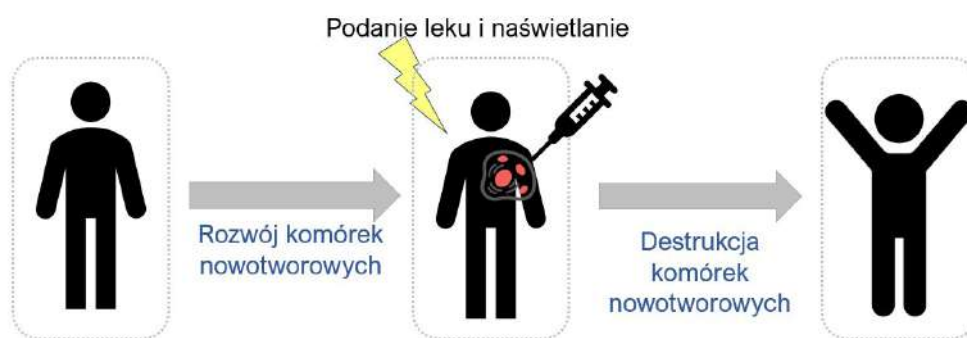


Związki kompleksowe dipirometenu i aza-dipirometenu, jako potencjalne fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej

Jan Kwiatkowski, Katarzyna Szkudlarek, Paula Kemnitz, Martyna Mańka,
Ewelina Wieczorek-Szweda, Violetta Patroniak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy Nanostruktur
Funkcjonalnych, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: jankwi1@st.amu.edu.pl

Choroby nowotworowe są jedną z głównych przyczyn zgonów na świecie [1]. Do tej pory opracowano wiele strategii leczenia chorób nowotworowych, jednak obecnie poszukuje się metod charakteryzujących się większą efektywnością i selektywnością. Obiecującą alternatywą w leczeniu chorób nowotworowych jest terapia fotodynamiczna (PDT). PDT powoduje apoptozę komórek nowotworowych poprzez wytwarzanie reaktywnych form tlenu, w tym tlenu singletowego [2,3]. Podczas prezentacji zostanie przedstawiona synteza oraz charakterystyka nowego typu fotosensybilizatorów opartych na szkielecie dipirometenu (DPM) oraz aza-dipirometenu (aza-DPM) skoordynowanych z metalami bloku d. Podczas projektowania opisywanych związków zwrócono szczególną uwagę na ich właściwości fotochemiczne wykorzystując efekt ciężkiego atomu.



Rys. 1. Schemat działania PDT.

Badania zrealizowano w ramach projektu Study@Research 134/34/UAM/0032 oraz NCN Sonatina nr. 2022/44/C/ST4/00017.

1. L. Zhou, Y. Lu, et al, Exp. Hematol. Oncol., 2024, 13, 26
2. M. L. P. Reddy, K. S. Bejoymohandas, Dalton Trans, 2024, 53, 1898-1914.
3. E. Wieczorek et al., Eur. J. Med. Chem., 2018, 150, 64



Oddziaływania fenylowych pochodnych BODIPY z i-motywyem DNA o sekwencji protoonkogenu c-MYC

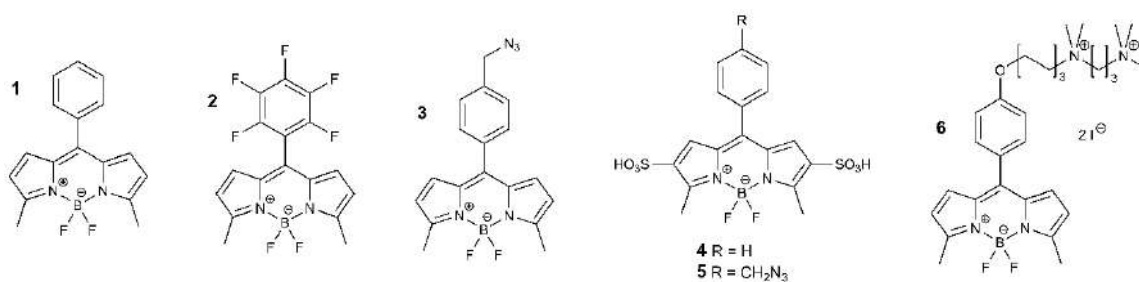
Jakub Żubertowski, Magdalena Rapp, Anna Dembska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
e-mail: jakzub1@st.amu.edu.pl

Pochodne 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu (BODIPY) to znana grupa fluoroforów, które dzięki swoim atrakcyjnym właściwościom – łatwym i znanym protokołom syntezy, maksimum absorpcji w zakresie światła widzialnego i dużej wydajności kwantowej fluorescencji, znalazły zastosowanie m.in. w biologii molekularnej, jako barwniki do wizualizacji i obrazowania struktur komórkowych, a także jako sensybilizatory w terapii fotodynamicznej [1].

Wybrano pięć pochodnych BODIPY zawierających pierścień fenyłowy w pozycji *mezo* (Rysunek 1) i zbadano potencjał ich oddziaływania z i-motywyem DNA tworzonym przez oligonukleotyd o sekwencji protoonkogenu c-MYC. I-motywy to niekanoniczne, czteroniciowe struktury kwasów nukleinowych, formowane przez sekwencje bogate w zasady cytozynowe w kwaśnym środowisku. Za ich stabilność odpowiadają wzajemnie interkalujące pary zasad: hemiprotonowana cytozyna – cytozyna, formujące czteroniciową helisę. Sekwencje zdolne do formowania i-motywów, funkcjonują często w niciach komplementarnych do sekwencji bogatych w guaniny i zdolnych do formacji G-kwadruksów, jak ma to miejsce m.in. w sekwencji protoonkogenu c-MYC. Obserwowany wzrost zainteresowania i-motywyami, jako przedmiotem badań, wynika z potwierdzenia możliwości ich formowania w warunkach *in vivo* [2]. Obecność sekwencji zdolnych do formowania i-motywów w rejonach promotorowych licznych onkogenów i na końcach telomerów determinuje ich adresowanie w badaniach nad nowymi metodami detekcji jak i terapii onkologicznej, znany jest również ich udział w regulacji transkrypcji i zdolność selektywnego wiązania z białkami [3]. Ponadto, z uwagi na konieczność kwaśnego środowiska dla ich formowania, i-motywy mogą zostać wykorzystane w projektowaniu sond molekularnych do pomiaru pH [4].

Ważnym kierunkiem w pracach nad i-motywyami jest poszukiwanie małych cząsteczek zdolnych do ich rozpoznawania i stabilizacji. W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną rezultaty takich poszukiwań z wykorzystaniem zaproponowanych pochodnych BODIPY. Zaprezentowane zostaną m.in. widma fluorescencji, dichroizmu kołowego, profile temperaturowe kompleksów badanych ligandów z i-motywyami c-MYC.



Rysunek 1. Struktury badanych pochodnych BODIPY.

1. Cheng, H.-B., et al., BODIPY as a Multifunctional Theranostic Reagent in Biomedicine: Self-assembly, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2207546.
2. Zeraati, M.; Langley, D. B.; Schofield, P.; Moye, A. L.; Rouet, R.; Hughes, W. E.; Bryan, T. M.; Dinger, M. E.; Christ, D. I-Motif DNA Structures Are Formed in the Nuclei of Human Cells. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 631–637.
3. Abou Assi, H.; Garavís, M.; González, C.; Damha, M. J. I-Motif DNA: Structural Features and Significance to Cell Biology. *Nucleic Acids Res.* **2018**, *46*, 8038–8056.
4. Bielecka, P.; Dembska, A.; Juskowiak, B. Monitoring of pH Using an I-Motif-Forming Sequence Containing a Fluorescent Cytosine Analogue, tC. *Molecules* **2019**, *24* (5), 952.



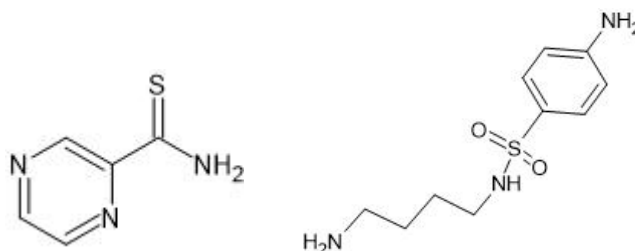
Badania kinetyczno-biologiczne wybranych pochodnych związków o znaczeniu biologicznym

Magdalena Stasiuk, Mariusz Makowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska,
e-mail: m.stasiuk.560@studms.ug.edu.pl

Problem lekooporności jest powszechnie występującym zjawiskiem. Mikroorganizmy wykształcają cechy umożliwiające im przetrwanie w warunkach działania leku. W rezultacie leczenie niektórych chorób jest problematyczne i często wymaga podania medykamentu wykazującego efekty niepożądane. Modyfikacje dostępnych komercyjnie preparatów leczniczych służą poszukiwaniu nowych, alternatywnych leków w walce z powszechnie panującą lekoopornością. Kluczową kwestią w toku badań nad ich skutecznością jest uzyskanie informacji o jego oddziaływaniu z bioligandami. Najczęściej obserwowanym celem biochemicznym jest kwas nukleinowy.

Analizowane związki są pochodnymi leków stosowanych w pospolicie występujących chorobach. Pirazyno-2-tiokarboksymid (PTCA) jest modyfikacją pirazynamidu, wykorzystywanego w pierwszych fazach leczenia gruźlicy, natomiast 4-amino-N-(2-aminobutylo)benzenosulfonamid (NbutylS) należy do grupy sulfonamidów, wykazujących działanie przeciwbakteryjne. Oddziaływanie pochodnych z kwasem nukleinowym zostało zbadane przy wykorzystaniu techniki switchSense. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry kinetyczne oddziaływania - współczynniki szybkości asocjacji (k_a) i dysocjacji (k_d) oraz odpowiednio stałe asocjacji (K_A) dysocjacji (K_D).



Rys. 1. Analizowane związki - od lewej pochodna pirazyny (PTCA), pochodna sulfonamidu (NbutylS).

Dla badanej pochodnej sulfonamidowej określono również minimalne stężenia hamujące (MIC) oraz bakteriobójcze (MBC) na *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* oraz *Candida albicans*. Nie zaobserwowano żadnej aktywności biologicznej.



Analiza chemometryczna i identyfikacja metabolitów związków o potencjale allelopatycznym

Marianna Kostina-Bednarz, Hanna Barchańska, Joanna Płonka

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice,
e-mail: mkostina@polsl.pl*

Środki ochrony roślin w środowisku ulegają przemianom i mogą być przenoszone pomiędzy różnymi ekosystemami. Ich szerokie zastosowanie doprowadziło do skażenia wszystkich elementów środowiska trudną do oszacowania liczbą ksenobiotyków, co skutkuje obecnością pozostałości tych związków również w organizmach nie będących celem zwalczania. Zapewnienie właściwego poziomu bezpieczeństwa żywności wymaga opracowania zaawansowanych metod analitycznych, które umożliwią oznaczanie szerokiego zakresu pozostałości środków ochrony roślin na niskim poziomie stężeń oraz zrozumienie mechanizmów działania ich produktów transformacji na procesy metaboliczne roślin [1]. W ramach badań podjęto próbę identyfikacji metabolitów związków o potencjale allelopatycznym, które są badane w kontekście stosowania jako naturalna alternatywa dla syntetycznych pestycydów. Badania modelowe obejmowały uprawę pszenicy (*Triticum aestivum*) w kontrolowanych warunkach, narażonej na działanie allelochemikaliów: umbeliferonu i skopoletyny. W trakcie 4-tygodniowego wzrostu rośliny analizowano zmiany metaboliczne zachodzące w każdym tygodniu po oprysku w porównaniu do uprawy kontrolnej, nienarażonej. Ponadto, oceniono fitotoksyczność allelozwiązków w odniesieniu do próbek kontrolnych oraz porównano je z efektami wywołanymi przez syntetyczne pestycydy: tebukonazol oraz 2,4-D.

Aby uchwycić kompleksowy obraz zmian metabolicznych indukowanych przez naturalne oraz konwencjonalne pestycydy, zastosowano strategię metabolicznego odcisku palca przy użyciu wzmocnionej spektrometrii mas w trybie skanowania pałapki jonowej w jonizacji dodatniej i ujemnej. W wyniku przemian metabolicznych zidentyfikowano i oznaczono półilościowo powstałe metabolity umbeliferonu i skopoletyny przy użyciu nieukierunkowanego podejścia metabolomicznego, wykorzystującego spektrometrię mas o wysokiej rozdzielczości (HRMS). Analizę przeprowadzono przy użyciu LC-ESI-HRMS w trybie akwizycji zależnej od danych (full MS/ddMS²) zarówno w jonizacji dodatniej, jak i ujemnej. Metabolity zidentyfikowano na podstawie dokładności masy prekursora (± 5 ppm) i dopasowania wzoru izotopowego, a następnie potwierdzono poprzez porównanie widm fragmentacyjnych z bazami danych spektralnych. Przeprowadzono analizę chemometryczną w celu oceny zróżnicowanej odpowiedzi metabolicznej oraz zidentyfikowania znaczących metabolitów przyczyniających się do różnicowania odpowiedzi metabolicznych uzyskanych w wyniku narażenia allelochemikaliami w odniesieniu do próbek kontrolnych. Wyniki wykazały statystycznie istotne zmiany w zawartości dziewiętnastu metabolitów umbeliferonu i czterech metabolitów skopoletyny w tkankach roślinnych po zaaplikowaniu tych związków.

Badanie to wykazało, że nieukierunkowana analiza metabolomiczna w połączeniu z wysokorozdzielczą spektrometrią mas i analizą wieloczynnikową może być skutecznym narzędziem identyfikacji metabolitów związków o potencjalnym zastosowaniu jako naturalne pestycydy. Znaczące zmiany w metabolicznych odciskach palców indukowane allelochemikaliami oraz liczne metabolity tych związków, o nieznanymi właściwościach fitotoksycznych, powstające w tkankach roślinnych stwarzają konieczność przeprowadzenia kompleksowych badań nad bezpieczeństwem ekologicznym stosowania umbeliferonu i skopoletyny jako biopestycydów.

1. V. Pathak, et al., Front Microbiol 2022, 13: 962619



Crystallographic analysis of G4C2 Hexanucleotide Repeat Expansion in RNA linked to ALS/FTD Pathogenesis

Miłosz Papierski^{1,2,3}, Martyna Mateja-Pluta³, Agnieszka Kiliszek³

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Biologii

³Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Bioorganicznej

e-mail: milpap@st.amu.edu.pl

RNA molecules containing G4C2 repeats have been linked to the pathogenesis of two neurodegenerative diseases: Amyotrophic Lateral Sclerosis (ALS) and Frontotemporal Dementia (FTD). ALS is characterized by the death of motor neurons in the brain and spinal cord, while FTD is defined by the loss of neurons in the frontal lobe and temporal lobe of the brain [1].

G4C2 hexanucleotide repeats are located in the non-coding region of the *C9orf72* gene. They can over-multiply leading to the development of ALS/FTD. Transcripts of the *C9orf72* gene also contain multiplied hexanucleotide repeats and can adopt complex secondary and tertiary structures, including hairpin structures [2] or tetraplex structures [3].

The presented investigations are focused on structural analysis of RNA containing G4C2 repeats, using x-ray diffraction methods. The RNA oligomers were chemically synthesized and crystallized. The x-ray diffraction data were collected at synchrotron in Hamburg. The processed data was further used for structure solving. During my presentation, I will discuss the details of this process and show 3D models of the G4C2 RNA repeats.

Special thanks to the PAS team: Prof. Agnieszka Kiliszek, M.Sc. Martyna Mateja-Pluta and to Prof. Maciej Kubicki and Prof. Mariusz Jaskólski from AMU Chemistry Department. In addition I would like to thank Research University Excellence Initiative for financial support under the call Study@Research118.

1. J. Paul Taylor, R. H. Brown Jr, D. W. Cleveland, Nature, 2016, 539, 197 - 206
2. A. R. Haeusler, Ch. J. Donnelly, G. Periz, et. al, Nature, 2014, 507, 195 - 200
3. Y. Geng, Ch. Liu, Q. Cai, et. al, Nucleic Acids Res., 2021, 49, 5881 - 5890

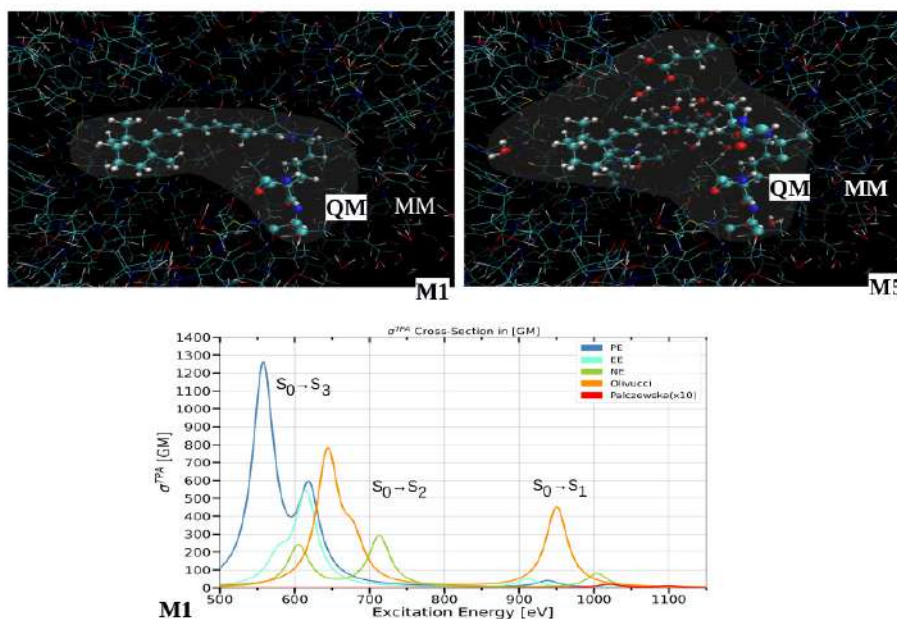


Investigating the Effects of the Immediate Environment of Rhodopsin on its 2PA Signal with QM/MM

Saruti Sirimatayanant, Tadeusz Andruniów

*Institute of Advanced Materials, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology.
e-mail: saruti.sirimatayanant@pwr.edu.pl.*

We assess the sufficient number of representative configurations of the protein environment model via multiple embedding schemes including polarizable embedding, electrostatic embedding, and no embedding (in vacuo). Calculations are performed within the single-point, post Molecular Dynamics (MD), Time-Dependent Density Functional/Molecular Mechanics (TD-DFT/MM) method for resolving both One and Two-Photon Absorption (O/TPA) spectra of Rhodopsin. Following our previous performance assessment of density functionals on TPA spectra of reduced retinal models; BHandHLYP is employed as the functional of choice for calculating the 3 lowest lying excited states and their corresponding electronic properties within the polarizable embedding scheme (PE). Arbitrary frames post equilibrium of QM/MM MD were chosen to perform OPA and TPA calculations. Comparison against the prominent electrostatic embedding (EE) scheme of Olivucci et al. 2019 with the more advanced perturbation method (XMCQDPT2)¹, and Palczewska et al. 2014 with TD-DFT² for the S_1 excited state, yield that our TD-DFT PE system, with only 77 atoms, is able to quantitatively reproduce Olivucci's work where Palczewska doesn't. On the other hand, the qualitative cross-section intensities are still severely underestimated. To this end, a search for the sufficient number of model configurations within the immediate protein environment is conducted by slowly increasing amino acid side chains in a stepwise fashion.



Rys. 1. Smallest (M1) and largest (M5) QM region of wt-Rhodopsin. Below is the compilation of the first 3 lowest excited state σ^{2PA} cross-section of wt-Rhodopsin calculated in various embedding schemes compared against results from Olivucci et al.¹ and Palczewski et al.² for the M1 QM size.

Podziękowanie: Supercomputing resources made available by the Wrocław Center for Networking and Supercomputing (WCSS).

1. Gholami, S., J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 6293-6300.
2. Palczewska, G. Proc Natl Acad Sci USA, 111(50), E5445-E5454.



Acykliczne pochodne *p*-alkilofenoli w kolorymetrycznym oznaczaniu jonów miedzi(II)

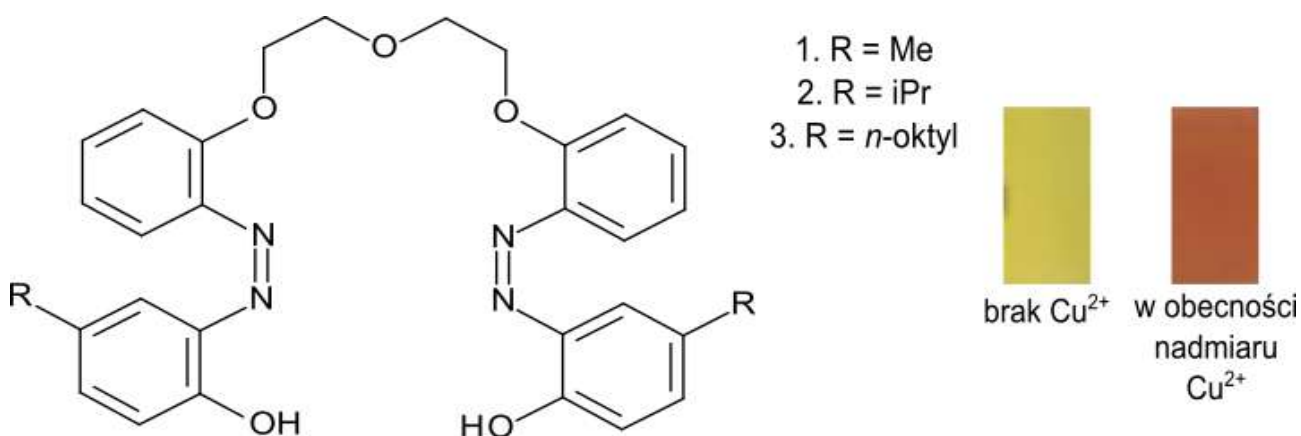
Zofia Kaczorowska¹, Paulina Miklaszewska¹, Ewa Wagner-Wysiecka^{1,2}

¹Katedra Chemii i Technologii Materiałów Funkcjonalnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Centrum Materiałów Przyszłości, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
e-mail: paulina.miklaszewska@pg.edu.pl

Miedź jest mikroelementem niezbędnym do utrzymania homeostazy w ludzkim organizmie. Nadmiar tego pierwiastka może jednak stanowić zagrożenie: badania wskazują m.in. na związek zwiększonego poziomu miedzi z anemią czy mielopatią [1]. Monitorowanie poziomów miedzi jest również ważne z punktu widzenia osób dotkniętych m.in. chorobą Wilsona, charakteryzującą się zaburzonym metabolizmem miedzi [2]. Do identyfikacji i oznaczania miedzi w próbkach biologicznych i środowiskowych wykorzystane mogą zostać czujniki optyczne, charakteryzujące się prostotą użycia, wysoką selektywnością oraz szybkim czasem odpowiedzi [3, 4].

Otrzymano nowe bisazowe pochodne *p*-alkilofenolu, przedstawione na Rys. 1. Stosując spektroskopię UV-Vis, wykazano czułość tych związków na obecność jonów miedzi(II) oraz ołowiu(II) w układzie DMSO:woda (2:1, v/v). Przygotowane zostały również warstwy receptorowe czujników optycznych wykorzystujące otrzymane pochodne jako chromojonofory. Warstwy polimerowe (trioctan celulozy) w obecności wodnych roztworów charakteryzowały się zmianą barwy w obecności roztworów wodnych azotan(V) miedzi(II).



Rys. 1. Acykliczne bisazowe pochodne *p*-alkilofenoli oraz zmiana barwy roztworów tych związków w obecności nadmiaru azotan(V) miedzi(II) w układzie DMSO:woda (2:1, v/v).

Podziękowanie: Autorzy dziękują Politechnice Gdańskiej (SB nr 037137) za finansowanie badań.

1. N. Moon, M. Aryan, D. Westerveld, S. Nathoo, S. Glover, A. Y. Kamel, *Nutr Clin Pract*, 2021, 35, 5, 1080
2. S. G. Kaler, *Handb Clin Neurol.*, 2013, 113, 1745
3. X. Du, X. Xie, *Sens. Actuators B Chem.*, 2021, 335, 129368
4. B. Galiński, J. Chojnacki, E. Wagner-Wysiecka, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2023, 293, 122472



Chromofory organiczne na ferromagnesach: badania fotochemiczne

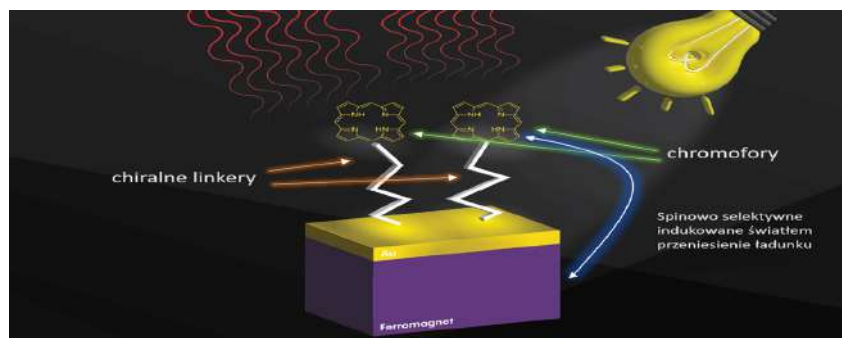
Karol Hauza¹, Aleksandra Lindner², Anna Lewandowska-Andrałojć^{1,3}

¹Zakład Chemii Fizycznej i Fotochemii, Wydział Chemii UAM,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Bautzner
Landstraße 400, 01328 Dresden, Germany

³Centrum Zaawansowanych Technologii, UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
e-mail: karhau@amu.edu.pl

Głównym założeniem niniejszych badań jest synteza oraz charakterystyka hybryd nieorganiczno-organicznych utworzonych w procesie samoorganizacji chiralnych cząsteczek organicznych zawierających grupy chromoforowe na wybranych cienkich warstwach ferromagnetycznych a także detekcja spinowo selektywnego fotoindukowanego przeniesienia elektronu (z *angl.* CISS effect) w tak zaprojektowanych układach (Rys1).



Rys.1 Schematyczne przedstawienie układu do badania indukowanego światłem spinowo selektywnego przeniesienia elektronu

Zjawisko CISS efektu po raz pierwszy zostało zaobserwowane w 1999 r. przez grupę badawczą R. Naamana i od tego czasu wzbudza szerokie zainteresowanie naukowców [1-3]. W literaturze przedmiotu brak jest kompleksowych badań nad indukowanym światłem spinowo selektywnym przeniesieniem ładunku w hybrydach chiralnych chromoforów połączonych z ferromagnetykami dlatego realizowany projekt przyczyni się do uzupełnienia brakującej wiedzy na temat natury tego procesu. W projekcie do roli chromoforów organicznych wybrano porfiryny, z racji na ich unikalne właściwości spektroskopowe, magnetyczne oraz elektryczne [4]. Dotychczas przeprowadzono badania w roztworach oraz na próbkach stałych, które opierały się głównie na metodach spektroskopowych takich jak: spektroskopia UV-VIS; spektroskopia fluorescencyjna: pomiary stacjonarne oraz czasowo-rozdzielcze: skorelowane w czasie zliczanie pojedynczych fotonów; nanosekundowa fotoliza błyskowa; femtosekundowa fotoliza błyskowa.

Podziękowanie: Praca powstała w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki nr UMO-2020/39/I/ST5/00597

1. K., Ray.; Ananthavel, S.P.; Waldeck, D. H.; R. Naaman, Asymmetric scattering of polarized electrons by organized organic films made of chiral molecules, *Science*, 1999, 283(5403), 814-816
2. Naaman, R.; Waldeck, D.H.; Chiral-Induced Spin Selectivity Effect; *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(16), 2178 -2187
3. Naaman, R.; Paltiel, Y.; Waldeck, D.H.; Chiral molecules and the electron spin, *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 3(4), 250-260
4. Trytek, M.; Makarska, M.; Polska, K.; Radzki, S.; Fiedurek, J.; Porfiryny i ftalocyjaniny. Cz. I. właściwości i niektóre zastosowania, *Biotechnologia*, 4(71), 2005, 109-127



Opracowanie metodyki analiz materiałów przemysłu miedziowego wykorzystując preparatykę pereł boranowych oraz technikę fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej

Ewelina Musielak^{a,b}, Jacek Anyszkiewicz^a, Justyna Kostrzewa^a, Agata Jakóbiak-Kolon^b

^aSieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice

^bPolitechnika Śląska, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

Miedź jako metal nieżelazny jest ważnym materiałem ze względu na swoje doskonałe właściwości, takie jak przewodnictwo cieplne i elektryczne czy trwałość i odporność na korozję. Dzięki temu znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, szczególnie w budownictwie, elektronice i energetyce. W celu uzyskania miedzi, naturalne rudy łupkowe, węglanowe czy piaskowcowe poddawane są szeregom operacji technologicznych, w tym przesiewaniu, kruszeniu i flotacji. Produktem uzyskanym w takim procesie jest koncentrat flotacyjny zawierający ok. 23% miedzi. Produktem ubocznym jest flotacji jest także powstający w czasie wzbogacania rud odpad poflotacyjny, zawierający dużo mniejsze ilości Cu i pozostałą część urobku [1]. W celu dalszego wykorzystania powstających odpadów poflotacyjnych ważnym aspektem jest znajomość ich składu pierwiastkowego. Materiał ten charakteryzuje się wysoką zawartością tlenku krzemu i wapnia oraz wstępowaniem, oprócz miedzi, innych metali, takich jak żelazo, ołów czy cynk. Dzięki dużym stężeniom form tlenkowych, odpady poflotacyjne stały się obiektem zainteresowania branży materiałów budowlanych, dlatego istotne jest poznanie ich dokładnego składu chemicznego [2].

Najczęściej techniką wykorzystywaną w badaniach materiałów przemysłu miedziowego jest technika fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) [2,3]. Ważnym aspektem tej techniki jest odpowiednia preparatyka próbek w celu zapewnienia odpowiedniej dokładności i precyzji przeprowadzanych pomiarów. W przypadku materiałów proszkowych, w analizie XRF mogą pojawić się pewne trudności, wpływające niekorzystnie na analizę, co finalnie może doprowadzić do uzyskania nieprawidłowych wyników analitycznych. Głównymi problemami są tu przede wszystkim efekty związane z uziarnieniem próbek oraz efekty matrycowe. Kolejny problem podczas bezpośredniej analizy XRF związany jest z zapewnieniem spójności pomiarowej. Alternatywą może być metoda stapiania próbek do pereł boranowych, która umożliwi eliminację efektów uziarnienia a także pozwoli na zapewnienie spójności pomiarowej. Metoda poprzez stapianie do pereł boranowych niesie ze sobą wiele zalet. Charakteryzuje się szybkością i łatwością procedury oraz sprawdza się doskonale w analizie materiałów zawierających głównie formy tlenkowe [4]. W niniejszej pracy opisana zostanie metodyka analizy odpadów poflotacyjnych za pomocą techniki fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej oraz ich preparatyka poprzez stapianie do pereł boranowych.

1. Bolewski A. (red.), 1977 - Surowce mineralne świata. Miedź - Cu. Wyd. Geol., Warszawa.
2. S. Kalisz, M. Lieder, E. Haustein, A. Kuryłowicz-Cudowska, Sustainable utilization of copper post-flotation waste in cement composites, *Construction and Building Materials*, maj 2023.
3. Qilin Zhai, et. al., Mineralogical characteristics of copper smelting slag affecting the synchronous flotation enrichment of copper and arsenic, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, grudzień 2022.
4. F. Claisse, J.S. Blanchette, Physics and chemistry of borate fusion: Theory and application, Fernand Claisse Incorporated, 2004

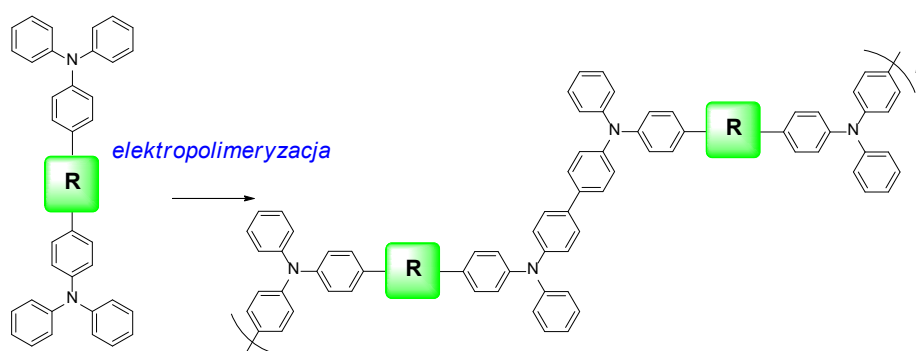


Zdolność do polimeryzacji oraz właściwości optyczne pochodnych trifenyloaminy

Patrycja Rybak, Kacper Muras, Sergiusz Napierała, Marcin Hoffmann, Maciej Kubicki,
Monika Wałęsa-Chorab

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: patryb7@st.amu.edu.pl

Elektropolimeryzacja to metoda polimeryzacji na podłożu często stosowana do tworzenia cienkich warstw inteligentnych materiałów funkcjonalnych.^{1,2} Metoda ta ma kilka zalet w porównaniu z innymi technikami polimeryzacji, na przykład otrzymane w ten sposób polimery wykazujących bardzo dobrą przyczepność do podłoża, polimery można przygotować w kilka minut lub szybciej, a także pozwala na łatwą kontrolę grubości nanoszonej warstwy poprzez regulację ilości ładunku przyłożonego do elektrody podczas elektropolimeryzacji. Poli(trifenyloaminy) to bogate w elektrony, sprzężone polimery, które są szeroko badane pod kątem ich zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych ze względu na ich unikalne właściwości redoks. Można je łatwo otrzymać w reakcji elektropolimeryzacji monomerów zawierających trifenyloaminę (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat elektropolimeryzacji bis(trifenyloaminy).

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza sześciu monomerów bis(trifenyloaminowych) o strukturach donor-akceptor-donor oraz donor-donor-donor oraz ich właściwości elektrochemiczne i luminescencyjne.³ Wykazano, że zdolność do elektropolimeryzacji zależy od struktury monomeru. Nasze wyniki pokazują, że różnice w strukturze molekularnej mają znaczący wpływ na właściwości badanych polimerów, co może prowadzić do opracowania nowych materiałów dla elektroniki organicznej. Przeprowadzone badania otwierają nowe możliwości w projektowaniu zaawansowanych materiałów optoelektronicznych, które mogą znaleźć zastosowanie w inteligentnych oknach, wyświetlaczach oraz innych urządzeniach optoelektronicznych.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach grantu NCN: UMO-2019/34/E/ST5/00103.

1. M.-Y. Chou, M. Leung, Y.O. Su, C.L. Chiang, C.-C. Lin, J.-H. Liu, C.-K. Kuo, C.-Y. Mou, Chem. Mater. 16 (2004) 654–661.
2. S. Napierała, M. Kubicki, V. Patroniak, M. Wałęsa-Chorab, Electrochim. Acta. 369 (2021) 137656.
3. Kacper Muras, Patrycja Rybak, Sergiusz Napierała, Marcin Hoffmann, Maciej Kubicki, Monika Wałęsa-Chorab – submitted.



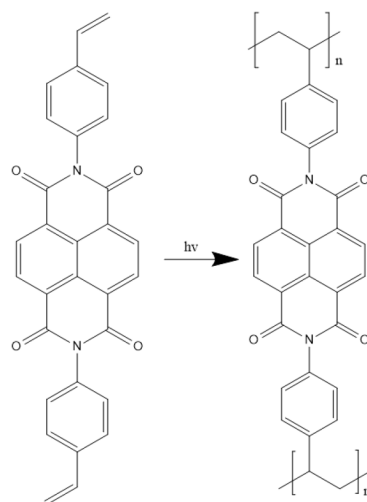
Zastosowanie pochodnych diimidów aromatycznych jako materiałów funkcjonalnych w urządzeniach elektrochromowych

Marcin Nowacki, Monika Wałęsa-Chorab

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań
e-mail: marcin.nowacki@amu.edu.pl

Na przestrzeni ostatniej dekady coraz większą popularnością cieszą się diimidy aromatyczne ze względu na ich interesujące właściwości elektrochemiczne oraz optoelektroniczne. Znajdują one zastosowanie między innymi w organicznych ogniwach słonecznych (OSC - *organic solar cell*), gdzie wykorzystuje się polimeryczne diimidy jako akceptory elektronów, na przykład w objętościowych ogniwach słonecznych (*bulk heterojunction solar cells*, BHJ) złożonych z mieszaniny donorów i akceptorów umieszczonych między katodą, a anodą¹. Związki te są również obiecującymi kandydatami do zastosowań w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED - *organic light emitting diode*)², organicznych tranzystorach polowych³, czy superkondensatorach o dużej pojemności elektrycznej⁴. Właściwości optoelektroniczne diimidów aromatycznych wynikają z ich zdolności do elektrochemicznej, odwracalnej redukcji, podczas której powstają stabilne aniony rodnikowe i dianiony⁵.

Istnieje wiele metod nanoszenia elektroaktywnych związków, takich jak napylenie (*spray-coating*), powlekanie z wykorzystaniem siły odśrodkowej (*spin-coating*), czy chemiczne osadzanie z fazy gazowej. W niniejszym wystąpieniu omówione zostaną różne metody tworzenia warstw polimerów zawierających grupy diimidu naftalenowego (NDI) z zastosowaniem różnych technik polimeryzacji, takich jak fotopolimeryzacja, elektropolimeryzacja⁶, czy polikondensacja. Dodatkowo, zostaną przedstawione właściwości elektrochromowe otrzymanych polimerów.



Rys. 1. Fotopolimeryzacja związku zawierającego rdzeń NDI.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach grantu NCN: UMO-2019/34/E/ST5/00103.

1. Zhang, M.; Bai, Y.; Sun, C.; Xue, L.; Wang, H.; Zhang, Z.-G., *Sci. China Chem.* 2022, 65 (3), 462–485.
2. Li, G.; Zhao, Y.; Li, J.; Cao, J.; Zhu, J.; Sun, X. W., & Zhang, Q., *J. Org. Chem.* 2015 80(1), 196-203.
3. Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., *Chem. Rev.* 2012, 112 (4), 2208–2267.
4. Ma, F.; Hu, Z.; Jiao, L.; Wang, X.; Yang, Y.; Li, Z.; He, Y., *Adv. Mater. Interfaces* 2021, 8 (10), 2002161.
5. Al Kobaisi, M.; Bhosale, S. V.; Latham, K.; Raynor, A. M.; Bhosale, S. V., *Chem. Rev.* 2016, 116 (19).
6. Nowacki, M.; Wałęsa-Chorab, M., *Prog. Org. Coat.* 2023, 182, 107691



Powlekanie biopolimerami mikrosfery alginianowo-tapiokowe, jako nośnik substancji aktywnych

Anna Łętocha¹, Alicja Michalczyk², Małgorzata Miastkowska¹, Elżbieta Sikora¹

¹Katedra Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika
Krakowska, Kraków

²Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
e-mail: anna.letocha@doktorant.pk.edu.pl

W ostatnich latach przemysł kosmetyczny skupił się na produktach przyjaznych mikrobiomowi skóry. Oprócz procesu kapsułkowania, zastosowanie kombinacji probiotyków i prebiotyków (produktów symbiotycznych) poprawia przeżywalność bakterii w niesprzyjających warunkach preparatu kosmetycznego [1]. Mikrokapsułki alginianowe są biokompatybilnymi, biodegradowalnymi i nietoksycznymi systemami dostarczania substancji aktywnych, w tym także żywych mikroorganizmów [2-7].

Celem pracy było otrzymanie wysokiej jakości mikrosfer w procesie emulsyfikacji oraz ocena wpływu kapsułkowania bakterii *L. casei* na żywotność mikroorganizmów probiotycznych w mikrosferach alginianowo-tapiokowych. Jako substancję prebiotyczną zastosowano mąkę z tapioki. W celu optymalizacji i uzyskania najbardziej pożądanych parametrów zastosowano metodę statystycznego planowania eksperymentów (DOE). Następnie zbadano wielkość, morfologię i przekrój otrzymanych mikrosfer oraz skuteczność powlekania mikrosfer biopolimerami. Strukturę chemiczną mikrosfer zidentyfikowano za pomocą spektrofotometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR). Do potwierdzenia skuteczności powlekania mikrosfer biopolimerami wykorzystano spektroskopię Ramana.

Partie mikrosfer przygotowano stosując plan frakcyjny 3^(K-P). Do grupy parametrów wejściowych zaliczono: stężenie emulgatora, prebiotyku i alginianu sodu oraz stosunek masowy alginianu sodu do prebiotyku. Analizę statystyczną przeprowadzono w oparciu o jednokierunkową analizę wariancji (ANOVA), opracowano profile aproksymacyjne i wykresy siodłowe, a następnie zbadano wpływ składu mikrocząstek na właściwości fizykochemiczne i żywotność bakterii probiotycznych w czasie przechowywania.

Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek prebiotyku oraz powlekanie mikrokapsulek biopolimerami istotnie wpływa na przeżywalność i żywotność szczepu probiotycznego podczas długotrwałego przechowywania.

1. A. Łętocha, A. Michalczyk, M. Miastkowska, E. Sikora, E., Chem. Process Eng. New Front., 2023, 44(2)
2. T. Gomathi, S. Susi, D. Abirami, P. N. Sudha, IOSR J. Pharm. 2017, 1–7.
3. A. Łętocha, M. Miastkowska, E. Sikora, Polymers 2022, 14(18), 3834.
4. Ł. Wyrębska, L. Szuster, H. Stawska, Technol. i Jakość Wyr. 2014, 59, 3–16.
5. S. Asgari, A. Pourjavadi, T.R. Licht, A. Boisen, F. Ajallouieian, Advanced Drug Delivery Reviews. 2020, 1–21.
6. J. Walczak, J. Marchewka, J. Laska, Eng. Biomater. 2015, 18 (132), 17–23.
7. S. Kim, C. Jeong, S. Cho, S.B. Kim, Foods 2019, 8 (11), 1–13.



Polimeryzacja i badania powłok na bazie bisaminokatecholi

Jakub Wawrzyniak¹, Mateusz Kempinski², Radosław Mrówczyński^{1,3}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska*

²*Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań, Polska*

³*Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Polska
e-mail: radoslaw.mrowczynski@amu.edu.pl*

Materiałami, które w ostatnich latach wzbudziły znaczne zainteresowanie wśród badaczy są poliaminokatechole. Najlepiej poznanym przedstawicielem do tej pory jest polidopamina, która tworzy powłoki na różnych materiałach zarówno w skali makro jak i nanometrycznej. Coraz częściej badane są analogi polidopaminy, które wykazują zdolności adhezyjne, ale ze względu na odmienną strukturę tworzą powłoki o odmiennych właściwościach niż polidopamina. Celem badań była synteza i charakterystyka nowych związków chemicznych zawierających ugrupowania katecholowe, a także polimeryzacja tych związków oraz analiza powstających powłok i cząstek. W pracy zastosowano szereg zaawansowanych technik analitycznych, w tym skaningową mikroskopię elektronową (SEM) do analizy morfologii powierzchni i cząstek, dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) do oceny wielkości cząstek, spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS), mikroskopię sił atomowych (AFM) oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) do charakterystyki strukturalnej związków. Stwierdzono, że obecność dodatkowej grupy katecholowej w monomerze znacząco wpływa na właściwości powstającego polimeru. W szczególności, polimery te różniły się od polidopaminy pod względem rozpuszczalności co pozwoliło na ich analizę strukturalną. Przeprowadzone badania stanowią istotny krok w kierunku rozwoju nowych materiałów polimerowych z ugrupowaniami katecholowymi, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak biomateriały, powłoki ochronne czy nośniki leków.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach projektu „Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza” wniosek numer 134/34/UAM/0068



Chiralność i samoorganizacja struktur na bazie optycznie czynnego 1,2-diaminocykloheksanu i katecholamin

Hawdang Othman Abdalla¹, Martyna Warzańska¹, Jakub Grajewski¹, Radosław Mrówczyński^{1,2}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska*

²*Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań, Polska
e-mail: radoslaw.mrowczynski@amu.edu.pl*

Jednym z nowo rozwijających się obszarów nauki jest synteza i badania właściwości biologicznych i fizycznych chiralnych nanomateriałów. W głównej mierze prace te skupiają się na nanocząstkach metalicznych, a synteza chiralnych nanocząstek polimerowych jest nadal polem mało eksplorowanym. W ramach niniejszego komunikatu przedstawimy nowe podejście do syntezy chiralnych biomimetycznych poliaminokatecholi z dodatkiem optycznie czynnego 1,2-diaminocykloheksanu (DACH). Chiralny charakter tych nanostruktur zweryfikowano za pomocą analizy wykorzystującej dichroizm kołowy (CD). Otrzymane nanostruktury z dodatkiem cząsteczek nieracemicznej DACH idnukujących chiralność powstających struktur wykazywały zdolność do samoorganizacji, tworząc unikalne wzory na powierzchni wafli krzemowych. Ilość DACH, a także jego konfiguracja absolutna, były bezpośrednio powiązane z organizacją i kształtem tych struktur. Dodatkowo wykazano, że duży wpływ na proces samoorganizacji ma dobór materiałów, na których dochodziło do organizacji cząstek, oraz pH reakcji. Wyniki te otwierają realną ścieżkę tworzenia nowych chiralnych materiałów na bazie polikatecholi i są szczególnie istotne w przypadku samoorganizacji molekularnej nanoagregatów/cząstek wytwarzanych podczas polimeryzacji dopaminy.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach programu ID-UB 134/34/ID-UB/0019



Cukrowe ciecze jonowe: nowe surfaktanty dla katalizy micelarnej

Angelika Mieszczanin¹, Bartłomiej Gaida¹, Anna Chrobok¹,
Katharina Schröder², Alina Brzęczek-Szafran¹

¹Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

²Institute of Applied Synthetic Chemistry, Technische Universität Wien

e-mail: angelika.mieszczanin@polsl.pl

Cele zrównoważonego rozwoju i rosnące regulacje prawne stwarzają potrzebę rozwoju bardziej zrównoważonych procesów i metod wytwarzania chemikaliów. Kataliza micelarna, wykorzystująca wodę jako rozpuszczalnik, wpisuje się w zasady zielonej chemii, umożliwiając efektywniejsze prowadzenie reakcji chemicznych, redukcję zużycia energii i surowców przy jednoczesnym ograniczeniu toksyczności rozpuszczalników.

Obszerną grupą związków powierzchniowo-czynnych o potencjale aplikacyjnym w katalizie micelarnej są ciecze jonowe posiadające w swojej strukturze długie łańcuchy alifatyczne. Modyfikacja cieczy jonowych w obrębie zarówno kationu jak i anionu pozwala na uzyskanie powierzchniowo-czynnych cieczy jonowych (surface active ionic liquids - SAILs) [1]. W kontekście zrównoważonego rozwoju, coraz większe zainteresowanie zyskują ciecze jonowe oparte na biomacie, w tym m.in. na bazie cukrów. D-Glukozę jest polarną, hydrofilową cząsteczką, dzięki czemu wkomponowanie jej w strukturę cieczy jonowej powinno zapewnić lepsze oddziaływanie surfaktantu z medium reakcyjnym poprzez zdolność tworzenia wiązań wodorowych. Ponadto, cukrowe ciecze jonowe charakteryzują się zmniejszoną toksycznością [2] i zwiększoną biodegradowalnością [3] w stosunku do konwencjonalnych imidazoliowych cieczy jonowych.

Celem naszych badań było opracowanie biodegradowalnych, powierzchniowo-czynnych cieczy jonowych pochodzenia naturalnego w postaci czwartorzędowych soli amoniowych na bazie D-glukozy. Do ich syntezy wykorzystano cukry, stanowiące kation surfaktantu, który został połączony z długołańcuchowymi anionami o charakterze hydrofobowym. Dla otrzymanych cieczy jonowych określono krytyczne stężenie micelizacji m.in. na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego, co pozwoliło na scharakteryzowanie związków pod kątem właściwości powierzchniowo-czynnych oraz określenie potencjału aplikacyjnego jako surfaktantów dedykowanych zrównoważonej katalizie micelarnej.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” na Politechnice Śląskiej w ramach wsparcia działalności naukowej w nowej tematyce badawczej (32/014/SDU/10-22-63) oraz projektu finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA) realizowanego pomiędzy Rzeczpospolitą Polską a Austrią (BPN/BAT/2023/1/00028/U/00001)

1. C.S. Buettner, A. Cognini, C. Schröder, K. Bica-Schröder, *J. Mol. Liq.*, 2022, 347, 118160.
2. F. Billeci, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(2), 926–938.
3. A. Brzęczek-Szafran, P. Więcek, M. Guzik, A. Chrobok, *RSC Adv.*, 2020, 10, 18355–18359.



Modyfikowane silikality-1 (MFI) jako nośniki rutenu w katalizatorach uwodornienia toluenu

Adrianna Drewniak, Ewa Janiszewska, Mariusz Pietrowski, Michał Zieliński

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, e-mail: adrdre@st.amu.edu.pl

Duże zainteresowanie katalizatorami procesów uwodornienia spowodowane jest ich szerokim zastosowaniem w wielu dziedzinach technologii, takich jak: procesy utwardzania tłuszczów, w przemyśle farmaceutycznym, produkcji rozpuszczalników czy poprawy jakości paliw silnikowych. Katalityczne uwodornienie węglowodorów aromatycznych znajduje zastosowanie w procesie usuwania rakotwórczych związków z paliw silnikowych. Produktem uwodornienia benzenu jest cykloheksan, który wykorzystywany jest do produkcji kaprolaktamu (substrat produkcji nylonu) oraz kwasu adypinowego (materiał wyjściowy do otrzymywania poliestrów nasyconych oraz zmiękczaczy tworzyw sztucznych). W prowadzonych badaniach benzen został zastąpiony bezpieczniejszym, ale trudniejszym do uwodornienia toluenem.

W roli nośników rutenu wykorzystano modyfikowane silikality-1 o strukturze MFI. Modyfikacje nośników przeprowadzono poprzez traktowanie ich roztworami NH_4OH i NH_4F o stężeniach **0,1 mol/dm³** i 1,0 mol/dm³. Celem ich modyfikacji było wygenerowanie dodatkowej porowatości oraz nadanie im właściwości kwasowych, co w zamyśle prowadzi do zwiększenia aktywności katalitycznej badanych układów w reakcjach uwodornienia [1,2].

Katalizatory zawierające 1% wag. rutenu osadzonego na wyjściowym i modyfikowanym silicie-1 otrzymano metodą konwencjonalnej impregnacji z użyciem chlorku rutenu jako prekursora metalu. Zmodyfikowane nośniki oraz katalizatory rutenowe scharakteryzowano z wykorzystaniem metod dyfrakcyjnych (XRD), pomiarów adsorpcji/desorpcji N_2 czy metod temperaturowo-programowanych: redukcji (TPR- H_2) celem określenia redukowalności fazy aktywnej i desorpcji (TPD- NH_3) pozwalających oszacować kwasowość badanych nośników. Średnią wielkość cząstek metalu określono na podstawie pomiarów chemisorpcji wodoru.

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna nośników i katalizatorów.

Układ	Powierzchnia właściwa, m ² /g	Średnia objętość porów, cm ³ /g	Średni rozmiar porów, nm	Dyspersja Ru, %	Konwersja toluenu w 100°C, %
Sil	355	0,189	2,12	-	-
Sil-F-1.0	354	0,217	2,45	-	-
Ru/Sil	318	0,165	2,08	4,1	8,9
Ru/Sil-F-1.0	345	0,195	2,26	16,5	26,2

Badania pokazują, że modyfikacja nośnika wpływa na dyspersję fazy aktywnej co przekłada się na aktywność końcowych katalizatorów. Aktywność katalizatorów na modyfikowanych nośnikach jest wyższa niż na katalizatorze, w którym nośnikiem był wyjściowy silikalit-1 – Tabela 1.

Podziękowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Study@Research („Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza”, UAM, konkurs nr: 134)

- Zieliński M., Kot M., Pietrowski M., Wojcieszak R., Kowalska-Kuś J., Janiszewska E. Studies of New Iridium Catalysts Supported on Modified Silicalite-1—Their Structure and Hydrogenating Properties, *Materials*, vol. 14, nr 16, 2021, s. 1-16, DOI:10.3390/ma14164465
- Kot M., Wojcieszak R., Janiszewska E., Pietrowski M., Zieliński M. Modification of Amorphous Silica with Ammonium Agents on the Physicochemical Properties and Hydrogenation Activity of Ir/SiO₂ Catalysts, *Materials*, vol. 14, nr 4, 2021, s. 1-17, DOI:10.3390/ma14040968

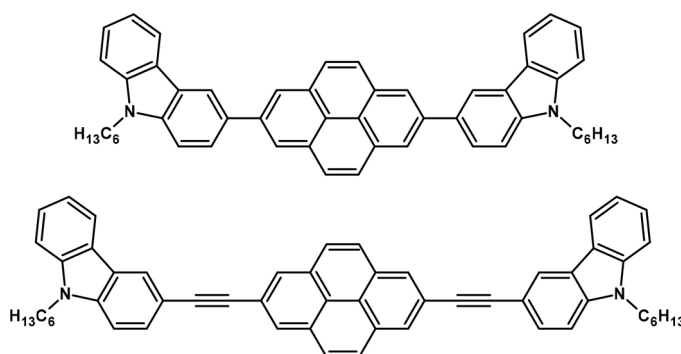


2,7-Dipodstawione pireny - badania w kierunku materiałów do pomiaru temperatury

Martyna Kubis, Sylwia Zimosz, Dawid Zych

*Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Opolskiego KORONAN, Instytut Chemii, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: martyna2000.k@gmail.com*

Nowoczesny pomiar temperatury może odbywać się z zastosowaniem termometrów luminescencyjnych, które ze względu na niską cenę, szybkość działania i wysoką czułość, mogą z sukcesem pełnić rolę chemicznego termometru. Na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się duże zainteresowanie związkami dedykowanymi do tego rodzaju zastosowań, które dzięki wrażliwości na temperaturę, lepkość i polarność rozpuszczalnika emitują wiązkę promieniowania o różnej długości. Tian-Ge Sun i inni opublikowali pracę, w której przedstawili gwieździsty związek typu donor-akceptor, w którym piren pełni rolę akceptora, a triaryloaminy były ugrupowaniami elektronodonorowymi, związek ten wykazywał silną fluorescencję z barwą silnie zależną od temperatury [1]. W ramach niniejszej pracy przedstawiono układy oparte na strukturze pirenu, podstawionego w pozycjach 2 i 7 przez podstawniki karbazolylowe (Rys.1), które scharakteryzowano pod kątem właściwości optycznych, a otrzymane wyniki skonfrontowano z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych.



Rys. 1. 2,7-Dipodstawione pireny.

Podziękowanie: „*Synteza i charakterystyka związków termoczulych, czyli badania w kontekście innowacyjnych materiałów do zastosowań w pomiarach temperatury*”, umowa nr SKN/SP/601926/2024. Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „*Studenckie koła naukowe tworzą innowacje*”. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 568.

1. T.G. Sun, Z.L. Gong, J.Y. Shao, Y.W. Zhong, Chin. J. Chem. 2020, 38, 1515-1520

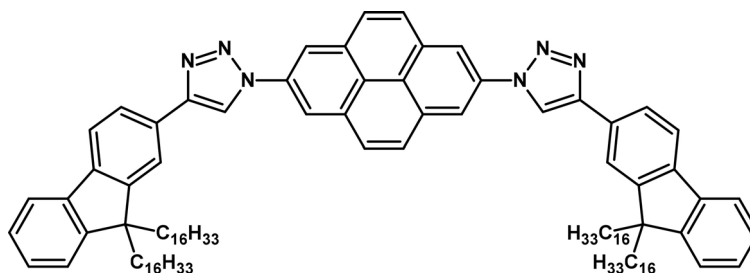


Fluoren-triazol-piren - funkcjonalizacja pozycji węzłowych pirenu na drodze cykloaddycji dipolarnej

Joanna Nowak, Sylwia Zimosz, Dawid Zych

*Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Opolskiego KORONAN, Instytut Chemii, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: joannanowak2204@gmail.com*

Reakcje cykloaddycji, czyli tzw. „click chemistry”, obejmują metodykę syntezy, która prowadzi do otrzymania złożonych związków organicznych w stosunkowo prosty sposób w wyniku jednej reakcji chemicznej. Otrzymane w ten sposób układy molekularne mogą stanowić interesujące związki, które, dzięki odpowiedniemu dobraniu podstawników, będą wykazywały wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ICT) [1]. W ramach niniejszej pracy przedstawiono drogę syntezy 2,7-dipodstawionego pirenu, zawierającego podstawniki triazolytowe podstawione grupami fluorenyłowymi (Rys.1). Co ważne, triazole są podłączone do rdzenia pirenu za pomocą wiązania węgiel-azot. W ramach prowadzonych badań, oprócz opracowania metodyki syntezy, określono również właściwości fotofizyczne, zbadano widma absorpcji, emisji oraz wydajność kwantową fluorescencji. Otrzymane dane eksperymentalne odniesiono do wyników obliczeń kwantowo-chemicznych, co pozwoliło na poznanie zależności struktura-właściwości, co przełoży się na świadome projektowanie układów do konkretnych zastosowań.



Rys. 1. 2,7-Dipodstawiony piren.

Podziękowanie: „Synteza i charakterystyka związków termoczulych, czyli badania w kontekście innowacyjnych materiałów do zastosowań w pomiarach temperatury”, umowa nr SKN/SP/601926/2024. Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 568.

1. E.R. Reddy, R.K. Banote, K. Chatti, M.S. Rajadurai, ChemBioChem, 2021, 13, 1889–1894.

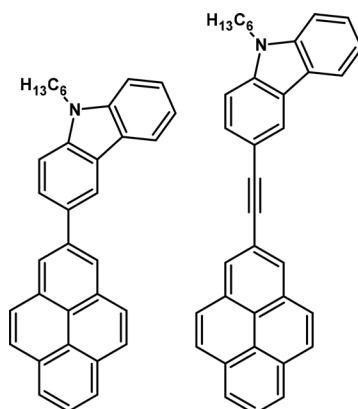


Układy karbazol - piren - synteza, właściwości fotofizyczne i obliczenia kwantowo-chemiczne

Julia Murza, Maria Ormian, Sylwia Zimosz, Dawid Zych

*Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Opolskiego KORONAN, Instytut Chemii, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: juliamurza15@gmail.com*

Poszukiwanie układów molekularnych, w których występuje proces wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku (ICT) jest pożądanym kierunkiem badań naukowców ze względu na szerokie spektrum zastosowań tego typu związków chemicznych, m.in. jako materiały fluorescencyjne i mechanofluorochromowe, które mogą z sukcesem pełnić rolę czujników, termometrów fluorescencyjnych, atramentów zabezpieczających itp. Spośród różnych pozycji pirenu, pozycje węzłowe - 2,7 poprawiają planarność struktury molekularnej układów docelowych, co może pozytywnie wpływać na transfer ładunku [1]. W ramach niniejszej pracy przedstawiono dwa związki oparte na strukturze pirenu, podstawionego w pozycji 2 przez podstawnik karbazolowy (Rys.1), które scharakteryzowano pod kątem właściwości optycznych i termicznych. Dodatkowo w celu dogłębnej analizy danych eksperymentalnych wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne metodą DFT.



Rys. 1. Układy karbazol-piren.

Podziękowanie: „Synteza i charakterystyka związków termoczułych, czyli badania w kontekście innowacyjnych materiałów do zastosowań w pomiarach temperatury”, umowa nr SKN/SP/601926/2024. Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 568.

1. M.J. Kim, M. Ahn, K.R. Wee, *Mater. Adv.*, 2021, 2, 5371-5380



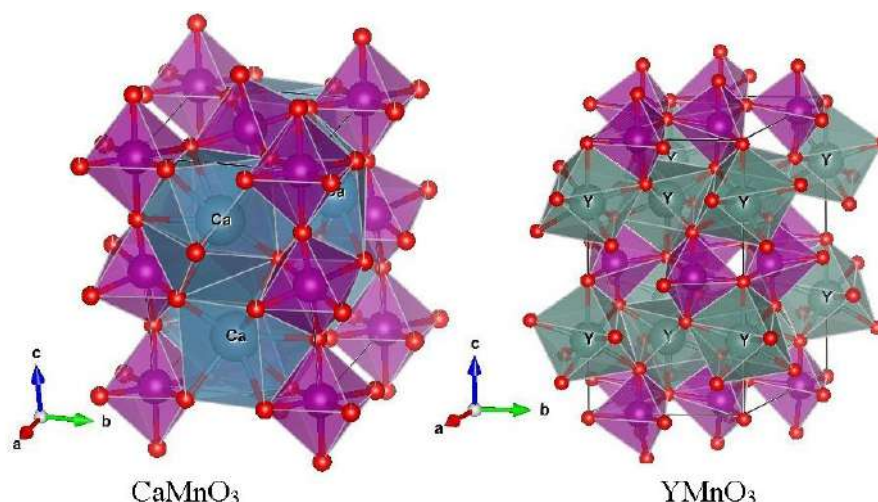
Synteza i charakterystyka fizykochemiczna tlenków CaMnO_3 domieszkowanych jonami Y^{3+}

Maria Szafran¹, Waldemar Nowicki¹, Paweł Ławniczak², Zbigniew S. Piskula¹

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.
e-mail: marysia.szafrann@gmail.com

²Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Tlenek CaMnO_3 o strukturze perowskitu domieszkowany jonami Y^{3+} w ostatniej dekadzie wzbudza szerokie zainteresowanie grup badawczych ze względu na jego interesujące właściwości magnetyczne i elektryczne, które rokują szerokie zastosowanie aplikacyjne [1,2]. Przeprowadzono syntezę tlenków $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{MnO}_3$ zmodyfikowaną metodą Pechiniego [3]. Próbki poddano badaniom przy użyciu następujących technik badawczych: TG, XRD, ASAP, FT-IR oraz spektroskopii impedancyjnej. Na podstawie wyników badań XRD wykonano analizę strukturalną wraz z identyfikacją faz krystalicznych otrzymanych materiałów [Rys. 1]. Wykonano badania właściwości katalitycznych otrzymanych preparatów w reakcji rozkładu N_2O będącego jednym z gazów cieplarnianych [4]. Zbadano właściwości magnetyczne i elektryczne otrzymanych materiałów. Wyznaczono zależność przewodnictwa elektrycznego oraz względnej podatności magnetycznej od zawartości jonów Y^{3+} w próbkach.



Rys. 1. Struktury CaMnO_3 i YMnO_3

1. N. Sharma, A. Das, C.L. Prajapat, A. Kumar, M.R. Singh, Mater. Res. Bull. 2016, 77, 284.
2. X.Y. Yu, F.S. Li, C.S. Huang, H. Fang, Z.H. Xu, J. Mater. Res. Technol. 2020, 9, 6595.
3. T. Toliński, Z. S. Piskula, W. Nowicki, J. Magn. Magn. Mater. 2023, 587, 171258.
4. Z. S. Piskula, J. Darul, M. Szafran, T. Toliński, W. Nowicki, J. Magn. Magn. Mater. 2024, 591, 171693.



Modelowanie układów typu donor-akceptor (D-A) oraz donor- π -akceptor (D- π -A) do zastosowań w pomiarach temperatury

Błażej Babiuch, Dawid Zych

*Koło Naukowe Chemików Uniwersytetu Opolskiego KORONAN, Instytut Chemii, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: blazejbabiuch@gmail.com*

Opracowanie niezawodnych i dokładnych sond do pomiaru temperatury coraz częściej przyciąga uwagę naukowców [1]. Ze względu na swoją niską cenę, szybkość działania i wysoką czułość, termometry luminescencyjne stanowią dobrą perspektywę w tym zakresie. Do tej pory opublikowano wiele materiałów luminescencyjnych możliwych do wykorzystania jako termometry, wśród nich można wyróżnić polimery, barwniki organiczne, kompleksy metali oraz nanomateriały [2]. Jednym z rodzajów barwników organicznych, które spełniają wspomniane wymagania, są związki z wewnątrzcząsteczkowym transferem ładunku (ICT). Zazwyczaj są to cząsteczki typu donor-akceptor, których długość fal i intensywność emisji są bardzo wrażliwe na różne czynniki środowiskowe, w tym: lepkość, polarność rozpuszczalnika i temperaturę.

W ramach niniejszej pracy przedstawiono modelowanie związków dedykowanych jako materiały termoczułe, opartych na strukturach: pirenu, fluorenu, antracenu oraz morfolinie. Dla zaprojektowanych pochodnych typu donor-akceptor (D-A) oraz donor- π -akceptor (D- π -A) określono wpływ podstawienia i charakteru podstawników na rozmieszczenie orbitali molekularnych oraz długość emisji. Obliczenia wykonano metodą DFT/TD-DFT w programie Gaussian16. Otrzymane dane pozwolą na racjonalne projektowanie związków do syntez oraz poznanie relacji strukturalno-właściwości w zakresie badanych układów.

Podziękowanie: „*Synteza i charakterystyka związków termoczułych, czyli badania w kontekście innowacyjnych materiałów do zastosowań w pomiarach temperatury*”, umowa nr SKN/SP/601926/2024. Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki w ramach Programu „*Studenckie koła naukowe tworzą innowacje*”. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 568.

1. M.M.A. Mazza, F.M. Raymo, J. Mater. Chem. C. 2019, 7, 5333–5342
2. Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, Chem. Rev. 2003, 103, 3899–4032



Porównanie efektywności benzotriazolu i benzimidazolu jako inhibitorów korozji miedzi

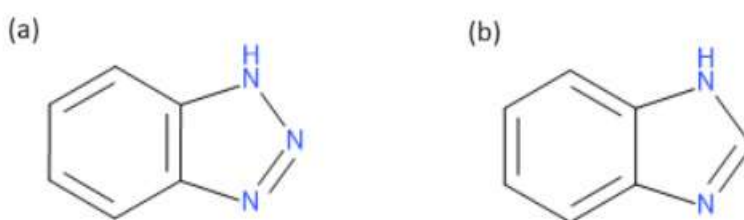
Hubert Kwiatkowski, Stefan Krakowiak

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej
e-mail: s189130@student.pg.edu.pl

Benzotriazol (Rys. 1a) wykazuje zdolność do adsorpcji oraz tworzenia polimerów koordynacyjnych na powierzchni metalicznej miedzi. Dzięki tej właściwości znalazł on zastosowanie jako inhibitor korozji, którego skuteczność została potwierdzona zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej¹. O ile nie jest to substancja wysoce niebezpieczna dla ludzi, o tyle potwierdzono jej toksyczność wobec organizmów wodnych oraz roślin^{2,3}. Prezentowane badania miały na celu ocenę możliwości zastosowania benzimidazolu (Rys. 1b) - związku o podobnej strukturze, ale mniej szkodliwego oraz tańszego niż benzotriazol, jako inhibitora korozji miedzi.

Wykonano szereg pomiarów elektrochemicznych (polaryzacja potencjodynamiczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna) dla elektrod miedzianych zanurzonych w 0.1 M roztworach kwasu siarkowego(VI) zawierających różne stężenia obu inhibitorów. Mimo, iż benzimidazol wykazuje działanie inhibicyjne, jego efektywność jest zauważalnie niższa niż w przypadku benzotriazolu. Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że oba inhibitory cechuje adsorpcyjny mechanizm działania. Na podstawie zależności efektywności inhibitorów od ich stężeń, dopasowano modele izoterm adsorpcji oraz obliczono entalpię swobodną adsorpcji. Dane eksperymentalne zostały przeanalizowane w kontekście wyników obliczeń kwantowochemicznych: energii orbitali HOMO i LUMO, momentów dipolowych, polaryzowalności czy map potencjału elektrostatycznego obu cząsteczek.

Przeprowadzone badania potwierdziły zdolność benzimidazolu do obniżania szybkości reakcji korozyjnej miedzi w środowisku kwaśnym. Potencjalną drogą do zwiększenia jego efektywności jest modyfikacja struktury cząsteczkowej (przy założeniu, że otrzymana pochodna pozostanie nieszkodliwa i atrakcyjna z ekonomicznego punktu widzenia w porównaniu z benzotriazolem). Wytypowanie parametrów elektronowych cząsteczki o największym wpływie na działanie inhibicyjne wymaga dalszych badań, obejmujących szerszą grupę związków o zbliżonej strukturze.



Rys. 1. (a) benzotriazol (b) benzimidazol

Podziękowanie: Koszty przeprowadzenia badań oraz rozpowszechnienia ich wyników pokryte zostały przez Politechnikę Gdańską w ramach grantu TECHNETIUM TALENT MANAGEMENT GRANTS- „Inicjatywa Doskonałości- Uczelnia Badawcza” nr DEC-35/1/2024/IDUB/III.4c/Tc

1. N. K. Allam *i in.*, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39, 961-969
2. D. A. Pillard *i in.*, Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species. *Water Research* 2001, 35, 2, 557-560
3. Z. Shi *i in.*, Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: a review. *Science of the Total Environment*, 2019, 661, 407-421



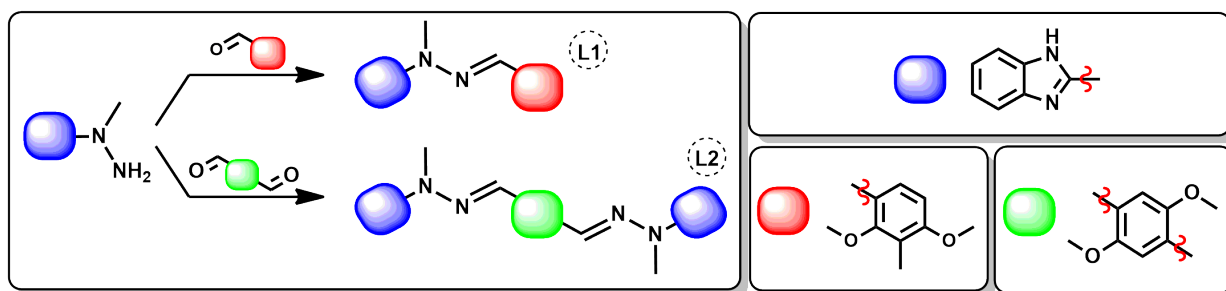
Synteza i charakterystyka nowych układów supramolekularnych metali bloku d z ligandami typu zasad Schiffa

Karol Garbaczewski, Daria Nowicka, Maciej Kubicki, Adam Gorczyński, Violetta Patroniak

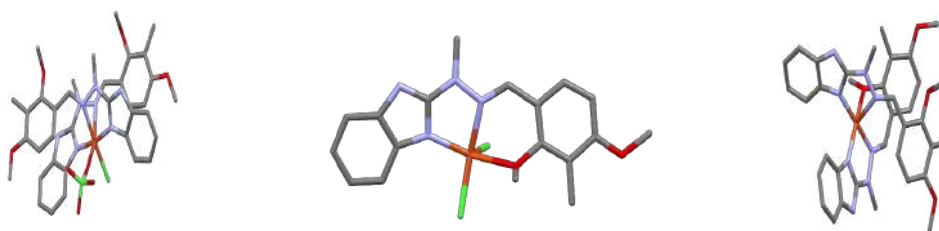
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Syntezy Nanostruktur Funkcjonalnych, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska
e-mail: kargar6@st.amu.edu.pl

Ligandy typu zasad Schiffa, zawierające wiązanie iminowe, wykazują zdolność do koordynowania metali bloku d, tworząc kompleksy o różnorodnej strukturze i zastosowaniach [1]. Powstałe układy supramolekularne, zależnie od rodzaju i ilości skoordynowanych jonów metalu, struktury liganda czy obecnych przeciwjonów mogą wykazywać m.in. właściwości biomimetyczne, katalityczne, elektrochemiczne czy fluorescencyjne [2,3,4].

W niniejszej pracy otrzymano nowe ligandy typu zasad Schiffa i serię związków kompleksowych miedzi (II). Otrzymane układy supramolekularne scharakteryzowano za pomocą metod spektroskopowych (analizy ESI-MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR) oraz część z nich z wykorzystaniem analizy rentgenograficznej. Wybrane układy zbadano w kierunku właściwości biomimetycznych względem oksydazy katecholowej. Ponadto, w przyszłości planuje się przeprowadzić badania aktywności elektrochemicznej pod kątem selektywnej detekcji neuroprzebiegów i elektroredukcji CO_2 .



Rys. 1. Schemat syntezy ligandów typu zasad Schiffa L1 i L2.



Rys. 2. Wybrane struktury krystaliczne otrzymanych układów typu: otwartego (1:1; ligand:metal) (po lewej) i zamkniętego (2:1; ligand:metal) (na środku i po prawej) bazujących na ligandzie L1.

Podziękowanie: Badania finansowane w ramach projektu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” 117/39/UAM/0020 „ADVANCEDBestStudentGRANT”

1. C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, A. Djedouani, A. Kahlouche, A. Boublia, A. S. Darwish, T. Lemaoui, R. Verma, Y. Benguerba, *Inorg. Chem. Commun.* 2023, 150, 110451
2. A. Bocian, M. Szymańska, D. Bryczyńska, M. Kubicki, M. Wałęsa-Chorab, G. N. Roviello, M. A. Fik-Jaskółka, A. Gorczyński, V. Patroniak, *Molecules.* 2019, 24, 3173
3. A. Wadas, I. Rutkowska, A. Gorczyński, M. Kubicki, V. Patroniak, P. J. Kulesza, *Electrocatalysis* 2014, 5, 229-234
4. Y. Dong, R. Fan, W. Chen, P. Wang, Y. Yang, *Dalton Trans.* 2017, 46, 6769-6775

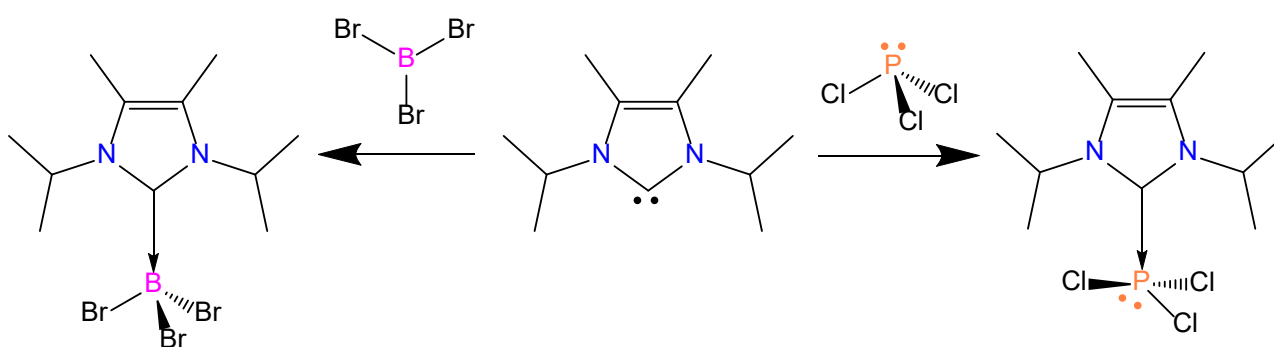


Addukty halogenków boru i fosforu z *N*-heterocyklicznymi karbenami

Hanna Halenka, Jarosław Chojnacki, Rafał Grubba

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny i Centrum Materiałów Przyszłości, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: s191977@student.pg.edu.pl

N-heterocykliczne karbeny (NHC) to stabilne karbeny singletowe, charakteryzujące się obecnością dwuwartościowego atomu węgla, związanego przynajmniej z jednym atomem azotu w heterocyklicznym pierścieniu. NHC są szeroko stosowane jako ligandy w chemii metali przejściowych, chemii pierwiastków głównych oraz w organokatalizie. Odgrywają kluczową rolę w nowoczesnej chemii, umożliwiając rozwój nowych materiałów, katalizatorów oraz zaawansowane syntezы chemiczne [1,2].



Rys. 1. Reakcje NHC z tribromkiem boru i trichlorkiem fosforu

W naszej grupie badawczej NHC stosujemy do stabilizacji reaktywnych związków boru i fosforu [3]. Użytecznymi prekursorami tych związków są addukty NHC z halogenkami boru i fosforu. Przeprowadziliśmy reakcje NHC z tribromkiem boru oraz trichlorkiem fosforu i wyizolowaliśmy powstałe produkty w postaci bezbarwnych kryształów (Schemat 1). Struktura wyizolowanych adduktów została określona przy pomocy spektroskopii ^1H , ^{31}P i ^{11}B NMR oraz strukturalnej analizy rentgenowskiej pojedynczego kryształu. NHC wykazują właściwości zasady Lewisa (posiada wolną parę elektronową na karbenowym atomie węgla) dlatego łatwo reagują z kwasami Lewisa takimi jak BBr_3 oraz PCl_3 . W wyniku utworzenia wiązania koordynacyjnego atom boru w addukcie NHC-BBr_3 przyjmują geometrię tetraedryczną. W przeciwieństwie do adduktu z tribromkiem boru, kompleks NHC-PCl_3 posiada kształt bisfenoidu (huśtawki) co wskazuje na obecność wolnej pary elektronowej na atomie fosforu. Planujemy wykorzystanie powyższych adduktów w syntezie molekularnego fosforu boru.

Podziękowanie: Badania zostały zrealizowane ze środków Politechniki Gdańskiej w ramach projektu TECHNETIUM nr DEC-22/1/2024/IDUB/III.4c/Tc finansowanego w ramach programu – Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

1. V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, A., S. Inoue, Chem. Rev. 2018, 118, 9678
2. A. Doddi, M. Peters, M. Tamm, Chem. Rev. 2019, 119, 6994
3. K. Kaniewska-Laskowska, A. Ordyszewska, T. Wojnowski, H. Halenka, M. Czapla, J. Chojnacki, R. Grubba, Dalton Trans. 2023, 43, 16061



Właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne nowych kompleksów Cu(I) z pochodnymi 1,10-fenantroliny

Anna Czombik^{a,b}, Tilman Köhler^b, Olaf Fuhr^c, Claudia Bizzarri^b

^aUniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

^bKarlsruhe Institute of Technology, Institut of Organic Chemistry

^cKarlsruhe Institute of Technology, Institute of Nanotechnology and Karlsruhe Nano Micro Facility
e-mail: annczo@st.amu.edu.pl

Ponad 80% źródeł, z których pozyskiwana jest obecnie energia, stanowią paliwa kopalne^[1], których zasoby stają się coraz bardziej ograniczone, a ich eksploatacja nie jest obojętna dla środowiska. Z tego powodu naglące staje się opracowanie metody pozyskiwania energii, która nie będzie w takim stopniu obciążeniem dla środowiska naturalnego. Szukając inspiracji w naturze, trwają badania nad wykorzystaniem powszechnie dostępnego światła słonecznego. Od kilkadziesiąt lat rozwijane są procesy imitujące fotosyntezę, które dzięki wzbudzeniu fotosyntetycznych anten świetlnych umożliwiają procesy przeniesienia elektronów, a dzięki temu możliwe jest utlenienie wody i redukcja CO₂^[2]. Wiąże się to jednocześnie z potencjalnym zmniejszeniem ilości CO₂ w atmosferze^[3] oraz otrzymaniem jednowęglowych związków organicznych.

W procesie sztucznej fotosyntezy konieczne jest zaprojektowanie odpowiedniego fotosensybilizatora i katalizatora. Zastosowanie kompleksów miedzi(I) zamiast metali szlachetnych jest obiecującą alternatywą spełniającą założenie tzw. *zielonej chemii*. Miedź jest metalem powszechnie występującym w skorupie ziemskiej. Co więcej, konfiguracja elektronowa Cu(I) wynosi 3d¹⁰, dlatego stany wzbudzone *metal-centred* (typu *d-d*) są zabronione, natomiast dozwolone są stany typu *metal-to-ligand charge transfer* związane często z absorpcją energii w regionie widzialnym widma promieniowania elektromagnetycznego^[4].

W ramach prezentacji posterowej przedstawione zostaną metody syntezy nowych heteroleptycznych kompleksów Cu(I) z pochodnymi 1,10-fenantroliny oraz omówione ich fotofizyczne, elektrochemiczne oraz fotokatalityczne właściwości.

1. N. Amaroli, V. Balzani, Chem. Eur. J. 2016, 22, 32.
2. S. Berardi et al., Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 750.
3. P. Kumar, Front. Sustain. Cities, 2021, 3, 645613.
4. C. Bruschi, X. Gui, O. Fuhr, W. Klopper, C. Bizzarri, Dalton Trans., 2023, 52, 7809.



Od leku nasennego do nowej terapii promującej rekonwalescencję po udarze. Synteza ligandów receptora GABA-A oraz ich aktywność w modelach udaru niedokrwienego mózgu.

Katarzyna Szafrńska¹, Nikola Fajkis-Zajączkowska¹, Barbara Mordyl², Monika Głuch-Lutwin²,
Marcin Kołaczkowski¹, Monika Marcinkowska¹

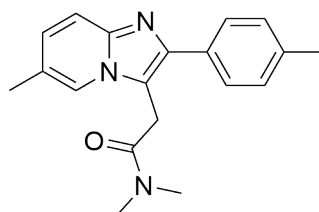
Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, Wydział Farmaceutyczny

¹Katedra Chemii Farmaceutycznej, Zakład Chemii Leków

²Katedra Farmakobiologii, Zakład Radioligandów

e-mail: katarzyna.aleksandra.szafranska@doctoral.uj.edu.pl

Leki z tzw. grupy „Z” stosowane są w terapii bezsenności już od lat 80. XX. wieku. Raporty kliniczne wykazały, że jeden z ich głównych przedstawicieli, zolpidem (Rys. 1.), przejawia aktywność związaną z poprawą funkcji motorycznych i poznawczych u niektórych pacjentów po epizodzie udaru niedokrwienego mózgu. Raporty te mają szczególne znaczenie ze względu na wciąż ograniczone możliwości farmakologicznego wsparcia rekonwalescencji pacjentów poudarowych [1,2].



Rys. 1. Struktura zolpidemu – leku nasennego.

Obserwowane zmiany mogą wynikać z selektywnej modulacji subpopulacji receptorów α_1 -GABA-A przez zolpidem. W wyniku udaru zaburzona zostaje równowaga pomiędzy toniczną a synaptyczną transmisją GABA-ergiczną, mediowaną przez specyficzne subpopulacje receptorów GABA-A. Zolpidem, nasilając selektywnie transmisję synaptyczną (przez modulację receptorów α_1 -GABA-A), wyrównuje zaburzoną równowagę, poprawiając rekonwalescencję po udarze mózgu [3].

Powyższe przesłanki stały się punktem wyjścia do powstania projektu, w którym, bazując na strukturze zolpidemu, opracowane zostały nowe cząsteczki o potencjalnej aktywności biologicznej. W czterech etapach otrzymano serię nowych związków przy wykorzystaniu klasycznej syntezy organicznej w roztworze oraz przy zastosowaniu m. in. reaktora mikrofalowego. Otrzymane cząsteczki przekazano na testy *in vitro* celem stwierdzenia ich powinowactwa do receptora α_1 -GABA-A oraz wstępnej oceny potencjalnej aktywności neuroprotekcynnej.

Badania finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, numer projektu 2018/30/E/NZ7/00247

1. A. Neuhaus et al., *Brain*, 2017, 140(8), 2079-2092.
2. Q. Yang et al., *Front. Neurosci.*, 2019, 13, 1036.
3. T. Hiu et al., *Brain*, 2016, 139(2), 468-480.



Wpływ budowy matrycy na właściwości elektrolitów zagęszczanych ścinaniem do zastosowania w ogniwach litowo-jonowych

Magdalena Słojewska, Arkadiusz Czerwiński, Ewa Zygadło-Monikowska

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
e-mail: magdalena.slojewska.dokt@pw.edu.pl

Elektrolity zagęszczane ścinaniem (ang. shear thickening electrolytes, STE) stanowią innowacyjne materiały, które mogą znacząco zwiększyć bezpieczeństwo pracy akumulatorów litowo-jonowych, zwłaszcza w ekstremalnych warunkach pracy. Podczas wypadków samochodowych, gdzie występują uderzenia z dużą prędkością, elektrolity te usztywniają się, tworząc barierę o właściwościach zbliżonych do stałych elektrolitów, co zapobiega zwarceniu elektrod i jego konsekwencjom. Kluczową zaletą efektu zagęszczania ścinaniem w kontekście zastosowań w ogniwach litowo-jonowych jest jego odwracalność. Dotychczasowe badania literaturowe dotyczące elektrolitów zagęszczanych ścinaniem wskazują na zastosowanie nanocząstek nieorganicznych w roztworze soli litu w małowiskotowym rozpuszczalniku organicznym. Niemniej jednak, obecność palnych rozpuszczalników w takich systemach stanowi zagrożenie dla bezpieczeństwa pracy oraz powoduje łatwą sedymentację cząstek ceramicznych. Możliwe jest zastąpienie typowych rozpuszczalników organicznych za pomocą ciekłych polimerów, co eliminuje problem wysokiej prężności par rozpuszczalnika, zmniejszając ryzyko zapłonu i wybuchu akumulatora, a także redukuje gradienty stężeń w objętości elektrolitu [1-3].

W naszych badaniach otrzymaliśmy STE, w których matrycę stanowią glikole o różnej budowie, otrzymane w wyniku polimeryzacji anionowej na rdzeniu będącym polioliem. Metoda ta pozwala na otrzymanie dobrze zdefiniowanego produktu. Stwierdzono, że większy wpływ na przewodność jonową ma budowa zastosowanego glikolu niż ilość i rodzaj stosowanego dodatku ceramicznego, niezbędnego do wystąpienia efektu zagęszczania ścinaniem. Przewodność elektrolitów z gwiaździstym oligo(tlenkiem etylenu) jest o około pół rzędu wielkości wyższa niż z tych z gwiaździstym oligo(tlenkiem propylenu). Wpływ na przewodność ma również rodzaj zastosowanego rdzenia. Jednak poli(tlenek etylenu) o wyższej masie ma tendencję do krystalizacji, dlatego użyto cząsteczek o masie około 1000 g/mol, które dopiero w temperaturze poniżej 0 °C są ciałem stałym. Dodatek soli litu (LiCF_3SO_3) do gwiaździstego oligo(glikolu etylenowego) hamuje jego krystalizację, co zaobserwowano również w elektrolitach zagęszczanych ścinaniem z tą samą matrycą. W rezultacie otrzymano materiał, który można stosować w szerokim zakresie temperatur. Dodatek soli litu nie pogarsza właściwości reologicznych płynu zagęszczanego ścinaniem i pozwala na uzyskanie elektrolitu o przewodności rzędu 10^{-4} S/cm w temperaturze 40 °C.

1. J. Ding, T. Tian, Q. Meng, et al., Sci Rep. 2013, 3, 2485.
2. B. H. Shen, B. L. Armstrong, M. Doucet, L. Heroux, J. F. Browning, M. Agamalian, W. E. Tenhaeff, G. M. Veith, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 9424.
3. C. Pfaffhuber, M. Göbel, J. Popovic, J. Maier, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 18318.



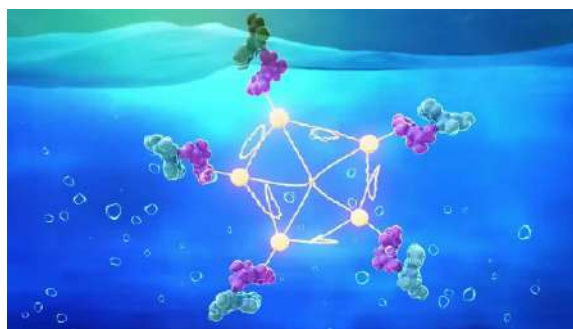
Rozpuszczalne wieloaminowe polimery w syntezie oligonukleotydów w fazie ciekłej

Joanna Strzelec, Marcin K. Chmielewski

*Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Zakład Chemii Biopolimerów
e-mail: jstrzelec@ibch.poznan.pl*

Oligonukleotydami nazywamy krótkie (do 100 merów) kwasy nukleinowe serii DNA i RNA, wytwarzane zazwyczaj na drodze chemicznej syntezy. Duże zainteresowanie tymi naturalnymi lub modyfikowanymi biopolimerami wiąże się z rozwojem nowej klasy leków biologicznych. Terapeutyki oparte na kwasach nukleinowych działają na poziomie genetycznym, sterując produkcją białek lub prowadząc do śmierci komórek nowotworowych. Ingerując w funkcję mRNA, pełniącego rolę matrycy do syntezy białek, możemy hamować, modulować lub wyciszać ekspresję wadliwie działających genów. Zważając na ogromny potencjał terapii genowych, wciąż podejmowane są liczne próby opracowania wydajnego, przyjaznego dla środowiska protokołu syntetycznego, który byłby skalowalny i opłacalny w produkcji oligonukleotydów.

Do tej pory synteza oligonukleotydów było realizowana przez konwencjonalną syntezę na fazie stałej w skali do 1 kg. W tym podejściu, wydłużany łańcuch oligonukleotydowy jest zakotwiczony na podłożu stałym, a produkty uboczne oraz nadmiary reagentów są odmywane. Niestety prowadzenie reakcji zachodzącej na granicy faz jest istotną przeszkodą w zwiększaniu skali syntezy. Szacowany popyt na syntetyczne kwasy nukleinowe jest liczony w tonach, a światowy rynek tych produktów ma osiągnąć wartość 19.7 miliarda dolarów do 2029 roku (w roku 2022 liczył 7.7 miliarda dolarów¹). Dlatego też produkcja na dużą skalę stała się priorytetem dla chemików procesowych. Niniejsze wystąpienie przedstawi strategię zwiększenia skali stosując syntezę w fazie ciekłej (ang. *Liquid-Phase Oligonucleotide Synthesis, LPOS*) przy użyciu podłoża rozpuszczalnych, zwanych chemicznymi kotwicami², Rys 1.



Rys. 1. Wizualizacja wzrostu łańcucha oligonukleotydowego przy użyciu tzw. chemicznej kotwicy³.

Rozwiązanie bazuje na wykorzystaniu rozpuszczalnych w acetonitrylu wieloaminowych polimerowych podłoży (ang. *aminopolymer soluble support, APSS*), które umożliwiają oczyszczanie poprzez nanofiltrację membranową, ekstrakcję lub wytrącanie. Standardowa metoda amidofosforynowa przeprowadzona na podłożach typu APSS, obsadzonych pierwszym nukleozydem w ilości około 1 mmol/g podłoża, pozwala otrzymać zarówno połączenia intemukleotydowe przez wiązania fosfodiesterowe, jak i mostki H-fosfonianowe. Oczekujemy, że przedstawione podejście przyczyni się do znaczącego zwiększenia wydajności oraz redukcji kosztów produkcji, co jest kluczowe w kontekście skalowalnej syntezy oligonukleotydów na potrzeby przyszłych zastosowań terapeutycznych.

1. Global Oligonucleotide Synthesis Market 2024, www.researchandmarkets.com/r/7z8v40, [dostęp: 06.06.2024].
2. J. Brzezińska, S. Trzeciński, J. Strzelec, M. K. Chmielewski, *Bioorg. Chem.* 2023, 140, 106806.
3. https://www.ajinomoto.com/innovation/our_innovation/ajiphase, [dostęp: 06.06.2024].



Oligomeryzacja białek na przykładzie HSA i HCC

Arkadiusz Taras^{1,2}, Daria Wojciechowska¹, Maciej Kozak^{1,3}

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Fizyki, Zakład Fizyki Biomedycznej,
Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

³Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Czerwone Maki 98, 30-392 Kraków
e-mail: arkadiuszwiktortaras@gmail.com

W dziedzinie biologii molekularnej, występowanie białek oligomerycznych jest powszechne. Takie białka składają się z wielu łańcuchów polipeptydowych, które mogą być identyczne (homooligomery) lub różne (heterooligomery)¹.

Znamiennym przykładem białka oligomerycznego jest albumina surowicy ludzkiej (HSA), najczęściej występujące białko w osoczu. HSA charakteryzuje się znaczną rozpuszczalnością w wodzie, jednakże częste interakcje między cząsteczkami HSA mogą prowadzić do tworzenia dobrze zdefiniowanych agregatów, takich jak dimery, trimery, a nawet większe struktury. Natywna HSA obecna we krwi występuje głównie w formie monomeru. Niemniej jednak, tworzenie niekowalencyjnych oligomerów przy fizjologicznych lub niższych stężeniach w ekstremalnych warunkach, takich jak pH, warunki hydrodynamiczne czy temperatura, zostało odnotowane².

Kolejnym przykładem jest cystatyna C (HCC), białko należące do grupy cystatyn. Ten jednowałeczkowy polipeptyd, składający się ze 120 reszt aminokwasowych, zalicza się do klasy inhibitorów proteinaz cysteinowych. W retikulum endoplazmatycznym HCC ulega dimeryzacji, a następnie dysocjacji do aktywnego monomeru³. Co istotne, HCC może również tworzyć dimery i wyższe oligomery, a ostatecznie także fibryle^{4,5}. Formowane są również struktury przypominające pierścienie, obserwowane pod mikroskopem elektronowym⁵.

W naszym badaniu dążymy do zbadania oligomeryzacji HCC w obecności HSA. Poprzednie badania potwierdziły interakcje między tymi białkami. W związku z tym, staramy się ustalić, czy te interakcje wpływają na proces oligomeryzacji oraz ocenić wpływ kationów metali na ten proces.

1. Ali, M. H. & Imperiali, B. Protein oligomerization: How and why. *Bioorg Med Chem* 13, 5013–5020 (2005).
2. Chubarov, A. et al. Reversible Dimerization of Human Serum Albumin. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 108 26, 108 (2020).
3. Wojciechowska, D., Taube, M., Rucińska, K., Maksim, J. & Kozak, M. Oligomerization of Human Cystatin C—An Amyloidogenic Protein: An Analysis of Small Oligomeric Subspecies. *Int J of Mol Scie* 2022, Vol. 23, Page 13441 23, 13441 (2022).
4. Jaskólski, M. 3D domain swapping, protein oligomerization, and amyloid formation. *Acta Biochim Pol* 48, 807–27 (2001).
5. Janowski, R. et al. Human cystatin C, an amyloidogenic protein, dimerizes through three-dimensional domain swapping. *Nature Structural Biology* 2001 8:4 8, 316–320 (2001).
6. Żyła, A. et al. The Study of Selected Complexes of Human Serum Albumin with Amyloid Beta Peptides and Human Cystatin C. *Biophys J* 118, 369a (2020).



Transparentne heterostrukтуры na bazie nanorurek ditlenku tytanu i złota do celów diagnostyki biomedycznej

Karolina Szturgulewska^{[a],*}, Mirosław Sawczak^[b], Katarzyna Grochowska^[b], Saiful Islam Khan^[b],
Katarzyna Siuzdak^[b], Paweł Niedziałkowski^[c], Jacek Ryl^[a]

^[a]*Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej oraz Centrum Zaawansowanych Materiałów,
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska,
e-mail: *karolinasapiega00@gmail.com*

^[b]*Zakład Fizycznych Aspektów Ekoenergii, Instytut Maszyn Przepływowych im. Szewalskiego, Polska
Akademia Nauk, ul. Fiszerza 14, 80-231 Gdańsk, Polska*

^[c]*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska.*

Infekcje bakterią *E.coli* są jednym z globalnych problemów zdrowotnych i gospodarczych, szczególnie zaostrzonym w krajach najslabiej rozwiniętych, prowadząc do infekcji dróg moczowych, zapalenia płuc czy opon mózgowych i sepsy [1]. Wczesne wykrycie infekcji *E.coli* pozwala na szybkie wdrożenie odpowiedniego leczenia antybiotykami, dlatego bardzo istotne jest opracowanie technologii umożliwiającej w prosty, czuły i selektywny sposób jej wykrywania. Odpowiedzią na te zapotrzebowanie jest ciągle rosnąca liczba publikacji naukowych dotyczących biosensorów *E.coli*, a jednym z głównych nurtów rozwojowych jest wykorzystanie nanostrukturizowanych elektrod jako podłoża biosensorów elektrochemicznych.

Poniższe badania opisują nowy typ materiału elektrodowego, transparentne heterozłącza nanorurek TiO₂ na warstwach tlenków przewodzących ITO i modyfikowane nanocząstkami złota Au-TiO₂NT, który jest dedykowany na dualne, biosensory optoelektrochemiczne. Ze względu na wysoki stosunek powierzchni do objętości oraz unikalne właściwości elektroniczne i katalityczne, nanocząstki złota są doskonałymi kandydatami do zwiększania czułości i selektywności biosensorów elektrochemicznych [2]. Przebadano heterozłącza Au-TiO₂NT o różnej grubości napyłonych warstw Au (5 - 100 nm). Badania skupiają się na opisie właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych struktur Au-TiO₂NT, a także ich użyteczności poprzez analizę mechanizmów optycznych i elektrycznych w wyniku modyfikacji biosensora określoną sekwencją łańcucha dsDNA, receptora polimerazy RNA bakterii *E.coli* [3]. W pracy oceniono również możliwość znakowania biomarkerami fluorescencyjnymi w celu uzyskania sprzężenia odpowiedzi opto- i elektrochemicznej dla zwiększenia selektywności biosensora.

W badaniach podjęto się weryfikacji możliwości śledzenia oddziaływań makromolekularnych, tj. hybrydyzacji dwóch pojedynczych nici ssDNA, a następnie wykrycia bezpośredniej interakcji dsDNA z polimerazą RNA jako biomarkerem *E.coli*.

Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe przy realizacji projektu badawczego z programu Politechniki Gdańskiej *Radium Learning Through Research Programs* [5/1/2023/IDUB/III.1a/Ra] (K.S.) oraz projektów Narodowego Centrum Nauki [2020/37/B/ST7/03262] (J.R.) i [2021/41/B/ST8/01849] (K.G., K.S., S.I.K.). Szczególne podziękowania należą się również wszystkim osobom zaangażowanym w organizację i realizację projektu.

1. R.D. Klein, S.J. Hultgren, *Nat Rev Microbiol* 18 (2020) 211–226. <https://doi.org/10.1038/s41579-020-0324-0>.
2. W. Lipińska, A. Olejnik, M. Janik, M. Brodowski, K. Sapięga, M. Pierpaoli, K. Siuzdak, R. Bogdanowicz, J. Ryl, *Texture or Linker?*, *J. Phys. Chem. C* 127 (2023) 9584–9593. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00697>.
3. A. Koterwa, M. Pierpaoli, B. Nejman-Faleńczyk, S. Bloch, A. Zieliński, W. Adamus-Białek, Z. Jeleniewska, B. Trzaskowski, R. Bogdanowicz, G. Węgrzyn, P. Niedziałkowski, J. Ryl, *Biosensors and Bioelectronics* 238 (2023) 115561. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2023.115561>.



Badanie oddziaływania materiałów drukowanych 4D jako potencjalnych nośników inhibitorów korozji

Maciej Cieślewicz, Mateusz Cieślik, Zuzanna Poleska-Muchlado, Jacek Ryl

*Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej oraz Centrum Zaawansowanych Materiałów,
Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska
e-mail: s181145@student.pg.edu.pl*

Beton zbrojony jest szeroko stosowanym materiałem konstrukcyjnym w infrastrukturze przemysłowej. Korozja stali zbrojeniowej stanowi poważny problem w sektorze budowlanym, prowadząc do istotnych strat finansowych. W zabudowach nadmorskich chlorki odgrywają kluczową rolę w degradacji betonu ze względu na ich zwiększone stężenie w słonych wodach [1]. Produkty korozji zbrojenia w postaci tlenków i wodorotlenków żelaza mogą zwiększać swoją pierwotną objętość sześciokrotnie, co w konsekwencji powoduje wzrost naprężeń i ostatecznie pęknięcie betonu [2]. Stosowane dotychczas inhibitory korozji są mieszane z suchym betonem, co wymaga dużych ilości inhibitorów, a ich równomierne rozprowadzenie w całej objętości betonu nie zapewnia odpowiedniego stężenia inhibitora dla uzyskania zwiększonej odporności korozyjnej w punktach krytycznych zbrojenia.

W niniejszej pracy przedstawiono nowatorskie podejście drukowania 4D kształtek kompozytowych zdolnych do uwalniania inhibitora korozji w efekcie oddziaływania określonych czynników zewnętrznych. Rozwiązanie to może zostać zaimplementowane do ochrony zbrojenia betonowego. Mianem druku 4D definiuje się zwyczajowo elementy drukowane 3D, które, dzięki właściwemu projektowaniu struktury lub geometrii materiału, wykazują czułość na działanie określonych czynników środowiskowych, np. temperatury. W ramach badań wykorzystano biodegradowalne bio-polimery, które charakteryzują się zdolnością do zmniejszania prądu korozyjnego [3] oraz biodegradowalne inhibitory korozji, które obniżają krytyczny próg chlorków i są nieszkodliwe dla ekosystemu [4]. W pracy przebadano zarówno organiczne, jak i nieorganiczne inhibitory korozji, porównując ich wydajność. Wyzwaniem było dobranie inhibitorów korozji, których temperatura rozpadu nie jest niższa niż 200 stopni, co jest niezbędne ze względu na warunki procesu druku 3D. Wydrukowane osłony zbrojenia betonowego, stworzone przy użyciu druku 3D z biopolimerów i dodatkiem inhibitorów korozji, mają potencjał do synergicznego działania. Synergia ta może znacząco poprawić ochronę antykorozyjną w porównaniu do tradycyjnych metod, oferując innowacyjne rozwiązania w zakresie trwałości i wytrzymałości konstrukcji betonowych. Badania skupiają się na właściwościach fizykochemicznych i elektrochemicznych wytworzonych materiałów 4D.

Autorzy pragną podziękować za wsparcie finansowe przy realizacji projektu badawczego z programu Narodowego Centrum Nauki (NCN) SONATA BIS [2020/38/E/ST8/00409].

1. Liu, C., Liu, Y., Xia, Z., Wang, Z., & Wu, B. (2024), *Journal of Building Engineering*, 82, 108194. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.108194>
2. Asmara, Y. P., Kurniawan, T., Sutjipto, A. G. E., & Jafar, J. (2018), *Indonesian Journal of Science and Technology* (Vol. 3, Issue 2, pp. 158–170). Universitas Pendidikan Indonesia. <https://doi.org/10.17509/ijost.v3i2.12760>
3. Tran, N. P., Nguyen, T. N., & Ngo, T. D. (2022), *Construction and Building Materials* (Vol. 360). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129562>
4. Bolzoni, F., Brenna, A., & Ormellese, M. (2022), <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106719>



Wtórne wykorzystanie nanocząstek pirolizowanego węgla jako napelniczy w kompozytach dla technologii druku 3D czujników elektrochemicznych

Aleksandra Tober^{[a],[b]}, Mateusz Cieślik^[a], Zofia Bryłowska^{[a],[b]}, Agata Rodak^[c], Krzysztof Formela^[c], Grzegorz Lota^[d], Katarzyna Lota^[d], Jacek Ryl^[a]

^[a]*Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska,*

^[b]*Międzywydziałowe Koło Naukowe RedOx, ECS Student Chapter, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska*

^[c]*Katedra Technologii Polimerów, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska*

^[d]*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Forteczna 12 61-362, Poznań, Polska
e-mail: ola.tober01@gmail.com*

Rosnąca popularność druku 3D w nauce i przemyśle napędza rozwój nowych technologii i specjalistycznych materiałów kompozytowych. Jedną z najpopularniejszych, ekonomicznych, a przez to i najszerzej rozpowszechnionych technologii druku 3D jest drukowanie z żyłki polimerem termoplastycznych FDM (z ang. fused deposition modeling) [1]. Polimery takie jak poli(kwas mlekowy) PLA można domieszkować cząstkami przewodzącego węgla, zapewniając przewodnictwo elektryczne kompozytowych żyłek do druku 3D, przy czym komercyjnie dostępne filamenty jako fazę przewodzącą zawierają grafen, nanorurki węglowe itd. Po wydrukowaniu, elektrody muszą być aktywowane, np. przez hydrolizę w rozpuszczalnikach lub ablację laserową, co służy usunięciu PLA i odsłonięciu przewodzącego węgla na kontakt z elektrolitem, i pozwala na rozbudowanie powierzchni aktywnej elektrochemicznie. Tak przygotowane elektrody drukowane 3D sprawdzają się m.in. w elektroanalizie, wielokrotnie pozwalając na uzyskanie satysfakcjonujących powtarzalności i limitów detekcji [2].

W poniższych badaniach przeprowadzono pirolizę odpadów organicznych aby ocenić możliwość ich upcyklingu i wykorzystania jako napelniczy kompozytów dedykowanych do druku 3D w technologii FDM. Jako źródło węgla przetestowano chitozan, pirolizowany w różnych warunkach. Po przygotowaniu żyłek kompozytowych, zgodnie z procedurą opisaną w [2], elektrody do badań wydrukowano. Przeprowadzona charakterystyka fizykochemiczna próbek pozwoliła na ocenę przewodnictwa elektrycznego, właściwości reologicznych oraz chemizmu cząstek pirolitycznych jak i samych kompozytów. Wykorzystanie narzędzi elektrochemicznych, stało- i przeniennoprądowych pozwoliło na ocenę przydatności wytworzonych nanocząstek jako napelniczy kompozytów do druku 3D. Elektrody drukowane zostały wykorzystane do detekcji elektrochemicznej pochodnej związków wybuchowych, 2,4-dinitrotoluenu.

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki [2020/38/E/ST8/00409]. Członkowie Koła Naukowego RedOx pragną podziękować za wsparcie realizacji projektu z programu Politechniki Gdańskiej *Technetium Talent Management Grants* [6/1/2024/IDUB/III.4c/Tc]. Szczególne podziękowania należą się również wszystkim osobom zaangażowanym w organizację i realizację projektu.

1. A. F. João et al., "3D printing pen using conductive filaments to fabricate affordable electrochemical sensors for trace metal monitoring," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 876, p. 114701, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114701.
2. M. Cieślik, A. Susik, M. Banasiak, R. Bogdanowicz, K. Formela, and J. Ryl, "Tailoring diamondised nanocarbon-loaded poly(lactic acid) composites for highly electroactive surfaces: extrusion and characterisation of filaments for improved 3D-printed surfaces," *Microchimica Acta*, vol. 190, no. 9, Sep. 2023, doi: 10.1007/s00604-023-05940-7.



Potencjał zastosowania modyfikowanych lekowo systemów okulistycznych w terapii schorzeń narządu wzroku

Ola Michałkiewicz¹, Iwona Nowak¹, Iwona Rykowska¹, Rafał Nowak²

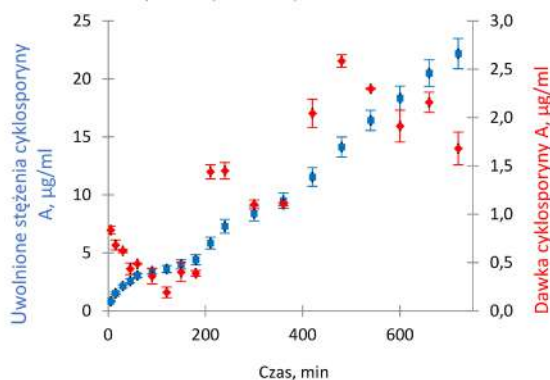
¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska, olamic@amu.edu.pl, grzesiw@amu.edu.pl, obstiwo@amu.edu.pl

² Klinika Okulistyki, Wojskowy Instytut Medyczny, ul. Szaserów 128, 04-141, Warszawa, Polska, e-mail: raf.nowak@wp.pl

Zastosowanie modyfikowanych lekowo soczewek kontaktowych (ang. *Drug-Modified Contact Lenses*, DMCL) pozwala na przewyciężenie licznych problemów związanych z podażą substancji czynnych w postaci konwencjonalnych formuł leków, takich jak krople, zawiesiny czy maści. Jednym z nich jest krótki czas przebywania zaaplikowanych roztworów na rogówce, a co z tym jest związane niska biodostępność substancji czynnej (około 5 %) [1]. DMCLs umożliwiają uzyskanie profilu uwalniania substancji czynnej charakteryzującego się wydłużonym czasem elucji.

Podaż substancji czynnej powinna charakteryzować się profilem uwalniania zbliżonym do zerowego rzędu o stałej szybkości uwalniania leku [2]. Jednak, ze względu na liczne trudności w opracowaniu systemów uwalniających substancje czynne w równych i kontrolowanych dawkach powszechnie wykorzystywane są formy dostarczania leków bądź nośniki charakteryzujące się nieliniową podażą leku w czasie [3]. Podaż ta charakteryzuje się uwalnianiem terapeutycznych dawek leku w pierwszych godzinach po aplikacji DMCL, a w dalszym przebiegu elucją infinitezmalnych (dążących do zera) porcji substancji aktywnej.

Na Rysunku 1 zaprezentowano przykładowy profil uwalniania cyklosporyny A (CyA) z komercyjnych soczewek kontaktowych wykonanych z Hilafilconu B.



Rys. 1. Przykładowy profil uwalniania cyklosporyny A z komercyjnych soczewek kontaktowych wykonanych z Hilafilconu B.

Na posterze zostaną zaprezentowane oraz omówione rezultaty badań nad opracowaniem systemów kontrolowanego uwalniania CyA z wykorzystaniem wybranych materiałów polimerowych.

Badania zostały dofinansowane w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w ramach minigrantu doktoranckiego 102/13/SNŚ/0020.

1. Ahmed, S., Amin, M.M. & Sayed, S. Ocular Drug Delivery: a Comprehensive Review. *AAPS PharmSciTech* 24, 66 (2023). <https://doi.org/10.1208/s12249-023-02516-9>
2. Ciolino JB, Hoare TR, Iwata NG, Behlau I, Dohlman CH, Langer R, Kohane DS. A drug-eluting contact lens. *Invest Ophthalmol Vis Sci.* 2009 Jul;50(7):3346-52. doi: 10.1167/iovs.08-2826. Epub 2009 Jan 10. PMID: 19136709; PMCID: PMC4657544.
3. Hughes GA. Nanostructure-mediated drug delivery. *Nanomedicine.* 2005 Mar;1(1):22-30. doi: 10.1016/j.nano.2004.11.009. PMID: 17292054.



Foto(elektro)katalizatory węglowo-metaliczne o morfologii 1D otrzymane z sieci metalo-organicznej – nitrylotrioctanu kobaltu(II)

Aleksander Ejsmont¹, Anna Lewandowska-Andrałojć¹, Paweł Stelmachowski², Joanna Gościańska¹

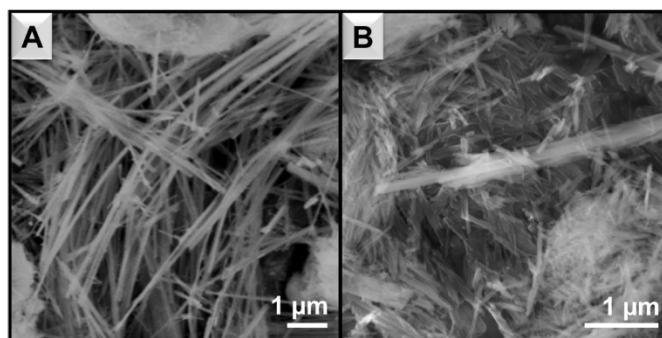
¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: aleksander.ejsmont@amu.edu.pl

Postępy w technologii wodorowych ogniw paliwowych wynikają nie tylko z ich bezemisyjności, ale także z wysokiej gęstości energii wodoru na jednostkę masy, która jest ponad dwukrotnie większa w porównaniu do benzyny i oleju napędowego. Produkcja wodoru jako paliwa podczas elektrolizy lub fotolizy wody wymaga ciągłego dostarczania energii w postaci prądu elektrycznego lub światła. Przebieg reakcji chemicznych w obu procesach jest złożony i zależy od układu reakcyjnego oraz użytego katalizatora. Obecnie naukowcy poszukują materiałów aktywnych katalitycznie, przy których udziale możliwe jest przeprowadzenie zarówno reakcji wydzielania wodoru (HER) i towarzyszącej jej reakcji wydzielania tlenu (OER). Wyzwanie polega na opracowaniu stabilnych katalizatorów bez metali szlachetnych, które jednocześnie posiadają strukturę i morfologię sprzyjającą efektywnemu przenoszeniu ładunków. Takimi katalizatorami mogą być materiały kompozytowe otrzymywane z sieci metalo-organicznych (MOF).

Celem przeprowadzonych badań była synteza materiałów węglowo-metalicznych z nitrylotrioctanu kobaltu(II) (Co-NTA) oraz określenie ich aktywności w elektrokatalitycznej reakcji produkcji O₂ oraz fotokatalitycznym procesie wytwarzania H₂. Sieć Co-NTA otrzymano metodą solwotermalną, a następnie czysty MOF oraz impregnowany alkoholem furfurylowym (FA) karbonizowano w temperaturach 600–700°C w atmosferze argonu. W efekcie uzyskano kompozyty węgla i kobaltu, których cząstki charakteryzowały się morfologią jednowymiarową (1D) przypominającą igły (Rys. 1).

Kompozyt otrzymany z karbonizowanej sieci MOF wzbogaconej w FA wyróżniał się wysoką stabilnością w warunkach utleniających procesu OER, dzięki pokryciu nanocząstek kobaltu dodatkową warstwą węgla, a wartość uzyskanego nadpotencjału przy 10 mA/cm² wynosiła 317 mV. Po 20 h produkcji tlenu, w pomiarach woltamperometrycznych zarejestrowano jedynie 27% spadek gęstości prądu. Z kolei, produkcja wodoru przy udziale światła zachodziła efektywniej dla materiału bez dodatku FA. Kompozyt po 7 h naświetlania w układzie fotosensybilizowanym eozyną Y z dodatkiem trietanolaminy wygenerował ~3-krotnie więcej wodoru (14,2 mmol/g) od sieci MOF. Stwierdzono, że obecność zarówno nanocząstek metalu w układzie Co/CoO_x/CoN_x oraz struktur grafitycznych w materiałach kompozytowych jest bardziej korzystna do efektywnego przenoszenia wzbudzonych ładunków, niż jony Co²⁺/Co³⁺ w Co-NTA. Badania stabilności katalitycznej, przeprowadzone dla wszystkich materiałów przez pięć cykli naświetlania, wykazały spadek wydajności w produkcji H₂ o ~90% dla sieci MOF i około ~13% dla kompozytów, co potwierdza wyższą stabilność i efektywność układów węglowo-metalicznych.



Rys. 1. Zdjęcia SEM sieci Co-NTA (A) oraz kompozytu węglowo-metalicznego o morfologii 1D (B).



Perowskitowe kropki kwantowe jako innowacyjne materiały emisyjne

Paweł Baran¹, Justyna Proszek¹, Katarzyna Matras-Postołek¹

¹Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej (C-5), Warszawska 24, 31-155 Kraków.
e-mail: pawel.baran@doktorant.pk.edu.pl

Nanocząstki zbudowane z materiałów półprzewodnikowych nazywane są kropkami kwantowymi lub sztucznymi atomami (*ang. Quantum dots, artificial atoms*) ze względu na niezwykle specyficzne właściwości, wynikające z obecności niewielkiej liczby nośników ładunku w pojedynczej cząstce (od kilku do kilku tysięcy). Perowskitowe kropki kwantowe (*ang. Lead Perovskite Quantum Dots – LPQD, PQD, PeQD*) są specyficzną grupą takich materiałów, cieszącą się dużym zainteresowaniem naukowym ze względu na doskonałe właściwości absorpcyjne i emisyjne, takie jak wysoka wydajność kwantowa fotoluminescencji, wysoki współczynnik absorpcji, czy wysoka tolerancja na defekty punktowe. Zaproponowano użycie LPQD w diodach LED, ogniwach fotowoltaicznych, detektorach światła, inteligentnych tuszach drukarskich, czy też do detekcji komórek nowotworowych.

Istotnym problemem w zastosowaniu LPQD komercyjnie jest ich niestabilność – ulegają one degradacji pod wpływem wysokich temperatur, rozpuszczalników dipolowych (w tym wody), długotrwałej ekspozycji na tlen atmosferyczny, czy też silne promieniowanie widzialne lub ultrafioletowe.

Kolejnym poważnym wyzwaniem w technologii LPQD jest ich synteza. Najpopularniejsza z technik otrzymywania LPQD – metoda gorącego wstrzyknięcia – wymaga zastosowania wysokich temperatur oraz prowadzenia w obecności gazu inertnego. Duża część z pozostałych metod syntezy, takich jak LARP (*ang. ligand assisted reprecipitation*) również wymaga zastosowania wysokich temperatur, gazu inertnego, a powstała ilość produktu jest znikoma.

W niniejszej pracy zaadresowaliśmy powyższe wyzwania poprzez syntezę LPQD relatywnie prostą metodą rekrytalizacji przesyconej, niewymagającą zastosowania wysokiej temperatury i gazu obojętnego. Tak otrzymane nanocząstki poddano drobiazgowej analizie stabilności poprzez badanie ich właściwości fotoluminescencyjnych oraz absorpcyjnych, w szerokim zakresie stężeń, w różnych warunkach – warunkach standardowych, cyklicznych ogrzewania, ekspozycji na rozpuszczalniki dipolowe.

Właściwości strukturalne i mikrostrukturalne otrzymanych nanocząstek określono za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Właściwości absorpcyjne i emisyjne otrzymanych nanocząstek zbadano za pomocą spektroskopii absorpcyjnej (UV-Vis) i fotoluminescencyjnej (PL). Dla każdego z otrzymanych składów zidentyfikowano stężenie optymalne, czyli takie, w przypadku którego luminescencja materiału jest najwyższa. Otrzymane materiały, zgodnie z oczekiwaniami, wykazały tym większą stabilność, im większy jest udział bromu w strukturze, zaś długość emitowanej fali wzrastała wraz ze wzrostem stężenia jodu w strukturze. Analiza stabilności LPQD w rozpuszczalnikach dipolowych wykazała szczególnie silną degradację nanocząstek pod wpływem etanolu, zaś stosunkowo małą w obecności izopropanolu. Ekspozycja nanocząstek na temperaturę 111 °C spowodowała istotny spadek intensywności luminescencji, w przypadku wszystkich analizowanych materiałów, już po pierwszym cyklu ogrzewania.

Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do opracowania dalszych procesów stabilizacji nanocząstek.

Sesja

XFEL





Probing ultrafast structural and electronic dynamics in the chemical sciences using X-ray free electron lasers

Chris J. Milne

European XFEL GmbH, Schenefeld, Germany 22869 christopher.milne@xfel.eu

X-ray spectroscopy and scattering allow a unique combination of electronic and structural information to be obtained from a variety of different types of samples in many different forms (solid, liquid, gas). The extension of these methods into the time domain has allowed measurement of dynamic processes, for example the tracking the photoinduced charge carriers in a functional material [1] or following the photocycle in a light activated protein [2]. In recent years X-rays have started to become routinely used to measure light-activated processes using a pump-probe scheme, where the sample is photoexcited with light and then probed after a variable time delay using an X-ray pulse. These methods can measure dynamics over a broad range of timescales, allowing them to probe everything from protein dynamics to ultrafast electronic spin-state changes in molecular systems. With the recent development of X-ray free electron lasers (XFELs), time-resolved X-ray techniques have moved into the ultrafast regime, where the timescales of electron and nuclear motion can be accessed using the femtosecond X-ray pulses available from these facilities.

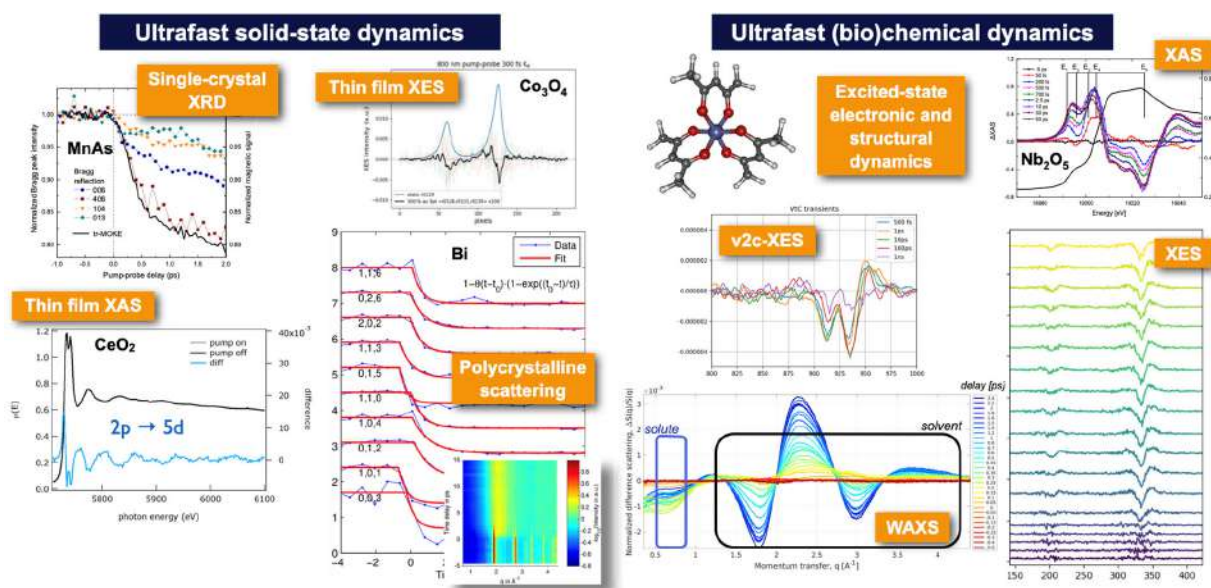


Fig. 1. Examples of the science and X-ray techniques performed at the FXE Instrument of the European XFEL

This talk will present an overview of how X-ray techniques are being used at XFELs to address the chemical sciences and the type of information the measurements can provide. The talk will introduce the European XFEL, a high-repetition rate XFEL facility located in northern Germany, and its' Femtosecond X-ray Experiments (FXE) instrument [3] which is focussed on measuring ultrafast dynamics in the condensed phase. Finally the presentation will show some examples of the types of measurements XFELs can perform and the scientific questions that can be answered using ultrafast X-ray techniques.

1. Penfold, T. J. et al. (2018). *Nat. Comm.* **9**, 478. Rittmann-Frank, M. H. et al. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 5858–5862.
2. Bacellar, C. et al. (2020). *P Natl Acad Sci Usa* **117**, 21914–21920. Kinschel, D. et al. (2020). *Nat. Comm.* **11**, 4145.
3. Khakhulin, D. et al. (2020). *Appl. Sci.* **10**, 995. Galler, A. et al. (2019). *Journal of Synchrotron Radiation* **26**, 1–16.



Time-Resolved X-ray Spectroscopy of Transition Metal Complexes Relevant for Photocatalysis

Wojciech Gawelda^{1,2,3}

¹*Department of Chemistry, Autonomous University of Madrid, Spain*

²*IMDEA Nanoscience, Madrid, Spain*

³*Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland*

wojciech.gawelda@uam.es

With the advent of soft- and hard X-ray Free Electron Lasers (XFEL) sources, entirely new scientific opportunities and prospects have become available in the field of structural studies. One of the most unprecedented features of XFELs is their ability to produce high intensity pulsed X-ray beams with single pulse duration well below 100 femtoseconds ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$).

In this talk I will present how employing time-resolved optical pump/X-ray probe spectroscopies allows visualizing in “real-time” transient electronic and geometric changes accompanying a sequence of redox reactions taking place during molecular catalysis. Their coupling governs both the light harvesting and redox functions, and therefore determines the efficiency of the conversion of the visible light-induced electronic excitation into energy-rich electrons used in the subsequent water splitting reactions. A deeper understanding of the structure-function relationship is critical for the development and optimization of efficient hydrogen production in molecular photocatalysis.

As one of the examples I will show the results of studies of photoexcited transition metal-based photosensitizers in homogenous solutions using a suite of complementary time-resolved hard X-ray spectroscopic tools with picosecond and femtosecond temporal resolution. These studies deliver a more complete picture about how transient geometric and/or electronic structures of long-lived charge-separated excited states of those molecules determine the efficiency of the subsequent reductive quenching in the presence of sacrificial reductant molecules and the intermolecular electron transfer to the water splitting catalysts.

Further examples will include studies of high-valent iron complexes containing, which are considered important reaction intermediates of biological as well as synthetic (or artificial) catalytic reaction centres. The goal is to employ ultrafast X-ray spectroscopy to study the photoinduced dynamics of both long-lived photoproducts and ultrafast reaction intermediates, which may involve changes in the electronic and geometric structure of the molecule as well as eventual spin state changes. With the help of ultrafast X-ray absorption spectroscopy (XAS) changes in the oxidation state as well as of the local environment around the metal atom can be probed directly, whereas X-ray emission spectroscopy (XES) allows further identifying the spin states of the involved intermediate excited states.



Scientific Opportunities at XFEL

Ryszard Sobierajski¹, Wojciech Gawęda², Adam Glinka², Katarzyna Jarzemska³,
Radosław Kamiński³, Maciej Kozak², Jacek Kubicki², Dagmara Milewska⁴

¹*Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa,*

²*Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań,*

³*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089, Warszawa,*

⁴*Narodowe Centrum Badań Jądrowych, ul. Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk,
e-mail: ryszard.sobierajski@ifpan.edu.pl*

The European X-ray Free Electron Laser (EuXFEL) is an international laboratory where intense ultrashort pulses X-rays are generated and applied in scientific research. It contributes to the significant expansion of our knowledge in many scientific disciplines (m.in. medicine, pharmacology, chemistry, materials science, nanotechnology, energy and electronics) and the emergence of new technologies affecting our daily lives [1]. During the presentation, a Project financed by the Ministry of Science and Higher Education to support the Polish scientific community in the use of new research opportunities offered by EuXFEL will be presented [2]. The project includes the following activities:

1. training in basic knowledge of XFEL applications and research techniques used, including several months of internships for young researchers at institutions participating in XFEL research and a lecture on XFEL for undergraduate and doctoral students;
2. funding the participation of Polish scientists in conferences and workshops on XFEL research;
3. assistance in establishing or expanding scientific contacts with EuXFEL employees and/or research groups carrying out similar research in Poland and abroad;
4. assistance in the preparation of research projects in competitions for measurement time on XFEL sources, also by performing pilot and complementary studies.

The lecture will end with a presentation by the Network of Centres of Excellence in the field of research using XFEL (CD XFEL), in which the above program is implemented.

Podziękowanie: Co-financed by the Ministry of Science and Higher Education program “Support for the participation of Polish research teams in international research infrastructure projects”, based on contract No. 2022/WK/13.

1. https://biuletyn.synchrotron.org.pl/wp-content/uploads/2023/12/Biuletyn_all_12_2023.pdf
2. www.ifpan.edu.pl/cd-xfel



Ultrafast x-rays reveal new opportunities in nanostructured quantum materials

E. Janod^{1,7}, J. Guzman^{1,3}, S. Iwai^{2,7}, H. Cailleau^{3,7}, R. Mandal^{3,4}, C. Mariette⁴, S. Ohkoshi^{5,7},
H. Tokoro^{6,7}, E. Trzop³, E. Pastor³, M. Lorenc^{3,7}

¹Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

²Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

³Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) – UMR 6251, 35000 Rennes, France

⁴European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, Grenoble, 38043, France.

⁵Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

⁶Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences,

University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

⁷CNRS, Univ Rennes, DYNACOM (Dynamical Control of Materials Laboratory) - IRL2015,

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo 113-0033, Japan

Ultrafast light pulses can induce new functionality in quantum materials [1] not accessible via the application of conventional thermodynamic parameters like temperature or pressure [2]. The non-equilibrium pathways hold great technological potential [3] and topical examples include insulator to metal transitions (IMT) for optical memories [4] or neural networks for AI [5]. From fundamental standpoint, several degrees of freedom couple during such transformations, which gives rise to multiscale dynamics in time and space. While structural reorganizations often play an important role in the stabilization of the newly formed electronic state, the establishment of a new macroscopic structural order requires long-range crystalline deformations, involving the propagation of acoustic waves. In a recent work, we evidenced a macroscopic transformation pathway from semiconductor to metal in nanocrystals of trititanium pentaoxide (Ti_3O_5) [6], that involved generation and propagation of volumic strain waves. In another example, we studied a prototypical Mott insulator V_2O_3 , a widely considered test bed for quantum materials. While V_2O_3 is metallic at room temperature, below 150 K it transitions to insulating phase involving antiferromagnetic and ferroelastic symmetry breaking (AFI). In addition, this transition also involves a non-symmetry-breaking volume expansion. Transient reflectivity studies of V_2O_3 in the AFI phase have unveiled a transformation within time consistent with the acoustic propagation of strain waves. Astoundingly, transformation yield of up to 100% can be achieved above a threshold laser fluence. The granular morphology of V_2O_3 films favours complete transformation to the metallic phase, unlike a single crystal where in-plane clamping takes place and hinders photoinduced IMT [7]. The ultrafast x-ray diffraction on thin films revealed volume contraction and confirmed the quasi-complete transformation to metallic phase on the acoustic time-scale of strain waves, also observed in the optical studies. In brief, we discuss how photoinduced strain and material morphology can provide with control knobs [6,8] in the fast-growing field of non-equilibrium material science, largely driven by progress in femtosecond x-ray techniques. The grand objective is to develop efficient stimuli and frugal functional materials operating either at ultrafast timescales or permanently switchable, with functionality on demand.

1. A. de la Torre et al., Rev. Mod. Phys. 93, 041002 (2021). D. N. Basov et al., Nature Materials 16, 1077 (2017)
2. Y. Tokura et al., Nature Physics 13, 11 (2017)
3. A. Sood et al., Science 373, 352 (2021).
4. S.-i. Ohkoshi, et al., Nature Chem. 2, 539 (2010).
5. V. Guiot et al., Nature Commun. 4, 1 (2013). D. Babich et al., PRAppl. 17, 014040 (2022)
6. C. Mariette, et al., Nature Communications 12, 1-11 (2021)
7. A. von Reppert et al., Appl. Phys. Lett. 113, 123101 (2018)
8. T. Amano et al., Nature Phys. (accepted) doi.org/10.21203/rs.3.rs-3239079/v1



Excited-state dynamics of metal complexes in solution revealed by transient optical and X-ray spectroscopies

Renske M. van der Veen

*Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy and University of Illinois at Urbana-Champaign,
e-mail: renske.vanderveen@helmholtz-berlin.de*

The conversion of light energy into other forms of energy is of uttermost importance in a vast range of fields, such as natural and artificial photosynthesis, photoelectrochemistry, or optoelectronic device development. A fundamental atomic-scale and microscopic understanding of the dynamics after photon absorption is important to uncover the mechanisms of bond-breaking and -making in photochemical reactions, to derive intricate structure-property-photoactivity relationships, and to enhance the predictive ability of theoretical atomic-scale models.

While ultrafast optical spectroscopies are very powerful for probing the electronic population of excited states with attosecond (as) to nanosecond (ns) temporal resolution, they often lack the spatial resolution necessary to resolve individual atoms. Our research group at the Helmholtz Center Berlin specializes in the development and application of time-resolved pump-probe techniques based on X-ray and fast-electron probes. The Å-nm-scale de Broglie wavelength of these probe pulses renders them directly sensitive to the atomic-scale structure. In this talk I will present our recent results on ultrafast soft and hard X-ray spectroscopy on metal complexes in solution. These include Ni-based photoredox complexes and mixed-valence Fe-Co complexes^{1,2}. We will show that the combined knowledge from two X-ray regions (soft and hard) can deliver powerful complementary information on spin-state, charge, and structural dynamics. This enables us to unambiguously confirm the nature of excited states that have been implied by ultrafast optical spectroscopies and density functional theories.

1. R.F. Wallick, et al, "Excited-State Identification of a Nickel-Bipyridine Photocatalyst by Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, 15, 4976–4982
2. J.H. Burke, et al, "High-Spin State of a Ferrocene Electron Donor Revealed by Optical and X-ray Transient Absorption Spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* 2024 (accepted)



Optical and mid-IR Time-Resolved Spectroscopy as a Tools Complementary to X-ray Spectroscopy and Scattering

Adam Glinka¹, Jacek Kubicki¹, Piotr Łaski², Jakub Drapała^{2,3}, Krzysztof Durka³, Radosław Kamiński², Katarzyna Jarzemska², Gianluca Levi⁴, Wojciech Gawęda^{1,5,6}

¹Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland, ²University of Warsaw, Poland, ³Warsaw University of Technology, Poland, ⁴University of Iceland, ⁵Autonomous University of Madrid, Spain, ⁶IMDEA Nanociencia, Madrid, Spain, adam.glinka@amu.edu.pl.

In recent years the timescales available for methods utilizing X radiation, have been expanded by several orders of magnitudes thanks to the possibility of utilization of ultrashort X-ray pulses, provided by X-ray Free Electron Lasers (XFELs). As a result we have gained insights into the observables unavailable for optical spectroscopy which for decades has been the main source of information about ultrafast and fast photophysical phenomena. However, despite the appearance of XFELs, optical methods are still indispensable tools of the research in the field of photo-physics, not only because they are more widespread and accessible but also thanks to advances in optical spectroscopy driven by XFELs.

During my talk I am going to show several examples of experiments performed using optical pump-probe and optical pump mid-IR probe, time resolved spectroscopy which were planned as preliminary studies potentially supporting proposals for experiments at XFEL facilities, as a part of the activity of XFEL excellence center at Adam Mickiewicz university in Poznan, or as measurements complementary to the experiments already performed, using synchrotron radiation.

In particular I will show the results obtained UV-VIS transient absorption spectroscopy in our studies on molecular crystals of several Copper(I) coordination complexes, which are model compounds relevant for the development of new photosensitizers for molecular photovoltaics and photocatalysis as well as for highly efficient organic light emitting diodes (OLED).

In the second part of the talk I will focus on our study on the light induced Metal-Metal Charge Transfer (MMCT) transitions in bimetallic coordination complex of Iron(III) and Cobalt(II) relevant for photocatalytic as well as photo-switching systems, revealed in femtosecond optical pump mid-IR probe experiment.

Acknowledgements: The studies were supported by Polish Ministry of Science and Higher Education based on agreement No. 2022/WK/13 as well as Poland's National Science Center under grant Miniatura 2022/06/X/ST4/00477



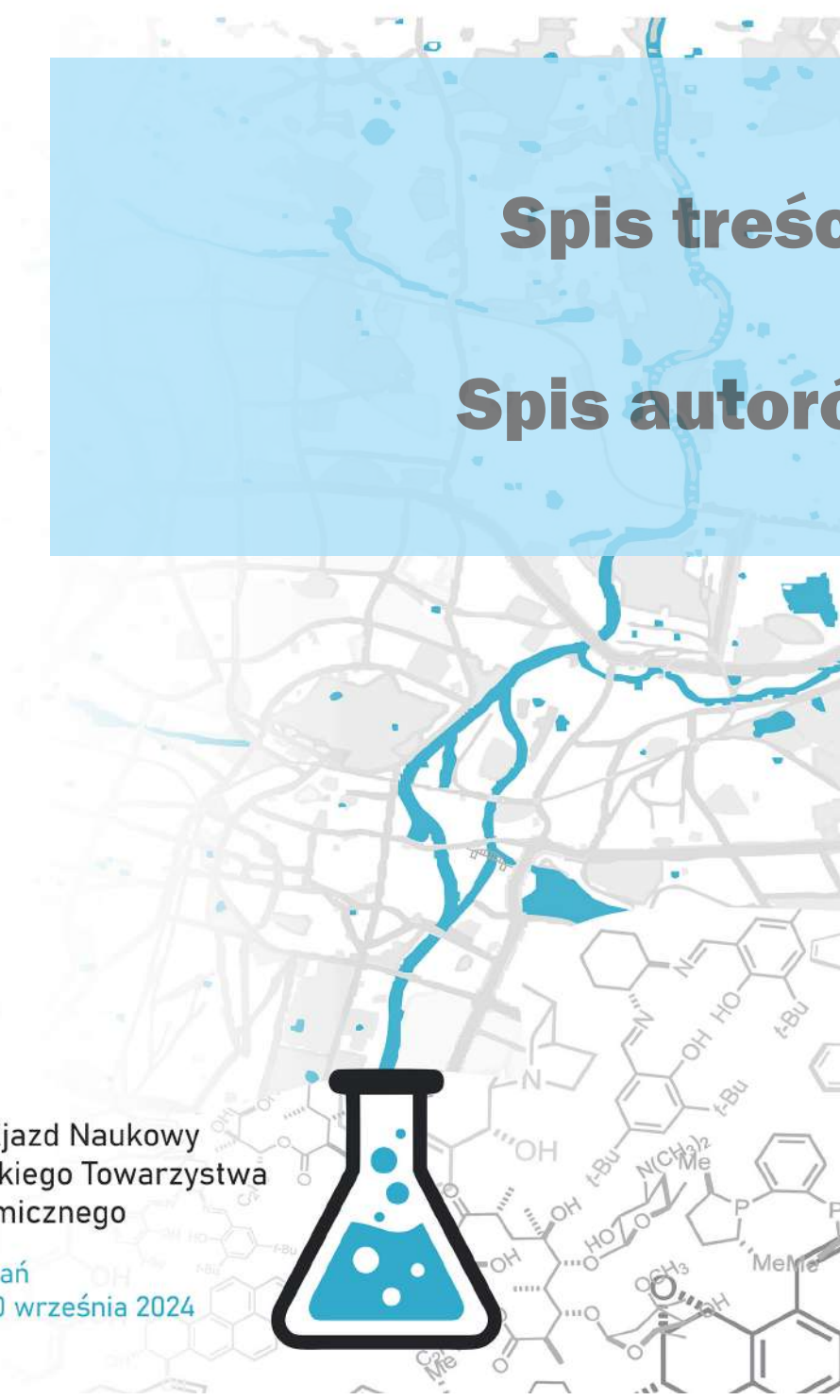
***Łączymy się,
by rozszerzać
granice poznania***

Spis treści

Spis autorów

66. Zjazd Naukowy
Polskiego Towarzystwa
Chemicznego

Poznań
15-20 września 2024



Spis treści

Wykłady Inauguracyjne

The Art of Building Small from Molecular Switches to Motors	37
Początki Poznania w świetle źródeł archeologicznych	38

Wykłady Plenarne

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu	40
Nowoczesne systemy dostarczania związków aktywnych	41
Prof. Stanisław Kostanecki - łódzkie wspomnienia, cz. 1. Nowe materiały dla optoelektroniki molekularnej, farmacji i rolnictwa, cz. 2	42
Chemia i technologia materiałów	43
Od chemii koordynacyjnej do zaawansowanych materiałów i strategii w ochronie zdrowia i środowiska	44
Projektowanie komponentów elektrolitów do nowych generacji chemicznych źródeł prądu	45
Możliwości analityczne spektrometru mas	46
z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie	46
Inżynieria krystaliczna. Odkrycia wartę poznania	47
Current Issues of the Chemistry Didactics in the Perspective of Long-term Czech-Polish Cooperation	48

Prezentacja sponsorów

Wybrane aspekty współpracy nauki z biznesem. Rys historyczny, szanse, zagrożenia, na przykładzie dystrybucji i produkcji materiałów zużywalnych i sprzętu laboratoryjnego w Polsce	50
Sztuczna Inteligencja, aktywność biologiczna substancji, pokrycie literatury i patentów oraz wszystko inne, co chcielibyście wiedzieć o Reaxys, ale baliście się zapytać	52
Procesy w laboratorium i ich doskonalenie	53
Poznaj jak Shimadzu zmienia sposób, w jaki prowadzimy naukę	54

Sekcja S01 – Chemia organiczna i metaloorganiczna

Supramolecular Umpolung: How to Utilize Cation Receptors for Anion Binding and Transport	56
Ionic liquids as functional materials: understanding and fine-tuning the structure and properties of the liquid phase ..	57
Catalytic Modifications of Cage-like Organosilicon Systems and Their Applications as Scaffolds for Selected Metal Ions	58
Switchable chromophores – from the design to the expected effect	59
Bioinspired reactions enabled by porphyrinoids	60
New bipolar N-doped PAHs based on dibenzoazepine and naphthalene monoimide scaffolds. From the synthesis to the application in the field of organic optoelectronics	61
Cykloaddycja, cykloizomeryzacja i sprzęganie: nowe reakcje i nowe zastosowania w syntezie złożonych układów poliaromatycznych	62
Metaloorganiczne związki antymitotyczne a przełamanie oporności wielolekowej	63
Zastosowanie <i>N</i> -heterocyklicznych karbenów w zrównoważonej syntezie materiałów funkcjonalnych	64
Metateza olefin jako użyteczna metoda syntezy wartościowych związków organicznych z surowców odnawialnych	65
Hydrosililowanie wiązań potrójnych węgiel-węgiel	66
Biomimetyczne reakcje pirogronianów: organokataliza	67
Stereokontrolowana synteza funkcjonalizowanych molekuł organicznych za pomocą nukleofilowej organokatalizy NHC	68
Trypletowe fotouczulacze boroorganiczne: od projektowania do zastosowań	69
Słabe wiązania wodorowe jako wydajne narzędzie w kontroli regio- i stereoselektywności	70
Nowe kompleksy rutenu z cyklicznymi(alkilo)(amino) karbenami — zastosowanie w metatezie olefin	71
Pochodne 1,3,5-triazyny – związki o zróżnicowanych właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych ..	72
Wodorosilany oraz alkinylosilany jako efektywne odczynniki sililujące	73

Intensyfikacja transportu masy w obecności pola elektromagnetycznego na przykładzie transdermalnego transportu leków	74
Electrochemistry And Photochemistry For Sustainable Organic Synthesis	75
Mariaż cukrów z porfirynami - nowe strategie syntezy glikoporfiryn	76
Novel donor-acceptor carbazole-containing boron difluoride complexes based on benzo[4,5]azole ligands	77
Organokatalityczne reakcje dearomatyzacyjne katalizowane n-heterocyklicznymi karbenami	78
Arylowanie nukleofili siarkowych i fosforowych za pomocą soli diarylojodoniowych	79
Diarylometylofosfoniany – związki wyjściowe do otrzymania fluorescencyjnych fosforowych pochodnych antracenu	80
Mechanochemicznie indukowane interkonwersje wybranych heteroatomowych grup funkcyjnych: Aspekty syntetyczne i stereochemiczne	81
Organokatalityczne reakcje dearomatyzacyjne z udziałem pochodnych furanu	82
Wykorzystanie technik mechanochemii w syntezie organicznej	83
Alkilidenomalononitryle jako prekursorzy polienolanów w organokatalitycznej reakcji kaskadowej inicjowanej przez cykloaddycję wyższego rzędu	84
Nowe możliwości wykorzystania cykloaddycji Dielsa-Aldera: od bisantenu do funkcjonalizowanych, molekularnych nanografenów	85
Supramolekularne nośniki leków: Synteza i charakterystyka fizykochemiczna kompleksów cholesterylowych pochodnych β -cyklodekstryny z 5-fluorouracylem	86
Katalizowana N-heterocyklicznymi karbenami enancjoselektywna reakcja [8+2]-cykloaddycji z udziałem tropionu	87
„Od Krecji do Komercjalizacji: Naukowcy w świecie syntezy i sprzedaży związków chemicznych”	88
Synteza i aktywność biologiczna nowych pochodnych cyprofloksacyny sprzężonych ze znanymi hemostatykami	90
Synteza, transformacje oraz właściwości spektroskopowe azyrydino-2-fosfonianów	91
Synteza TS-1 z dodatkiem liści anginki (<i>Pelargonium graveolens</i>) do żelu krystalizacyjnego i badania aktywności katalitycznej otrzymanego zeolitu	92
Technologia metatezy olefin w zastosowaniach przemysłowych	93
Wpływ podstawienia grupą donorową pozycji <i>bay</i> perylenodiimidów na fotoaktywność	94
Optymalizacja warunków reakcji utleniania z wykorzystaniem fotokatalizatora heterogenicznego na bazie ZnO	95
Nowe fotouczulacze organiczne o strukturze donorowo-akceptorowej	96
Nowe luminescencyjne pochodne fluorenu z łącznikiem fluorofenylowym - synteza oraz właściwości fotofizyczne	97
Reakcje dearomatyzacji w warunkach elektrochemicznych i organokatalitycznych, jako narzędzia do budowy złożoności molekularnej	98
Enantioselective synthesis of fluorinated dihydropyrans	99
Novel polycyclic glycomimetics as potential therapeutic agents	100
Axially chiral stable radicals: A promising class of functional materials	101
Modern synthesis and analysis of the properties of coumarin - derived chalcones	102
Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Benzopyrano[1,2]thiazinone S,S-Dioxides via Oxidative N-Heterocyclic Carbene Catalysis	103
Regio- i stereoselektywne allilowanie α,β -nienasyconych δ -tiolaktamów jako kluczowy etap syntezy policyklicznych pochodnych piperydiny	104
3-cyjano-2-fluoropirydyna jako reagent do syntezy pochodnych amin biogennych oraz aminokwasów o właściwościach fluorescencyjnych	105
Synteza karbaminianów etylu oraz 2,2,2,-trifluoroetylu wybranych amin biogennych	106
Biokoniugaty steroidowo-triazolowe jako potencjalne środki farmakoterapeutyczne o dużej aktywności biologicznej	107
Synteza chiralnych N,N-ligandów do asymetrycznej redukcji wiązań C=O i C=N w oparciu o szkielet monoterpenów	108
Nanografeny molekularne na potrzeby nowoczesnych technologii: synteza oraz badanie właściwości	109
Elektro-organokatalityczne asymetryczne reakcje addycji Dielsa-Aldera	110
Synteza nowych pochodnych indenopiperydiny <i>via</i> przegrupowanie aza-semipinakolinowe	111
Application of "click chemistry" in the synthesis of 1,2,3-triazole derivative atenolol	112
Hydrazonowe przełączniki molekularne do wielokolorowego obrazowania rezonansem magnetycznym	113
Rola wiązania wodorowego w materiałach dedykowanych elektronice organicznej	114
Synteza salphenowych kompleksów chromu(III) z funkcjami chlorków pirydyniowych i ich zastosowanie jako jednoskładnikowych katalizatorów cykloaddycji CO ₂ do epoksydów	115

Synteza i aktywność biologiczna pochodnych kwasu foliowego sprzężonych ze związkami zawierającymi rdzeń 1,3,5-triazyny	116
Synteza kompleksów kobaltu, niklu i żelaza z ligandami N, N, O-donorowymi opartymi na szkielecie salicyloiminowym	117
Badanie dostarczania i lokalizacji wybranego fitohormonu odpowiedzialnego za odpowiedź komórki roślinnej na zasolenie	118
Elektrochemicznie wspomagana synteza chroman-4-onów bez użycia katalizatorów metalicznych	119
Innovative method of (S)-nicotine synthesis	120

Sekcja S02 – Chemia nieorganiczna, koordynacyjna i kataliza heterogeniczna

Niezwykłe właściwości luminescencyjne i fotokatalityczne czteroskładnikowych stopowych nanokryształów półprzewodników nieorganicznych: Ag-In-Zn-S	122
Od ditlenku węgla i wodoru do metanu	123
From the chemistry of organozinc precursors to rational development of high-quality ZnO quantum dots	124
Opracowanie efektywnych nośnikowych katalizatorów kobaltowych do produkcji wodoru w procesie reformingu parowego etanolu	125
Zastosowanie sfrustrowanych kationów boru w aktywacji małych cząsteczek	126
Związki kompleksowe Mn(II) jako inhibitory wzrostu biofilmu generowanego przez <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PAO1	127
Redukcja ditlenku węgla hydroboranami i selektywna synteza amidów	128
Czy rozmiar ma znaczenie? Niskowymiarowe zeolity w katalizie	129
Kompleksy makrocykliczne w układach z mostkami cyjankowymi: wszechstronna platforma dla funkcjonalnych molekularnych przewodników protonowych	130
Potencjał aplikacyjny nanoklasterów metalicznych zakotwiczonych na anionie Keggina. Obliczenia DFT	131
Graphitic carbon nitride application in electrocatalytic and catalytic processes	132
Nowe spojrzenie na wewnątrzmolekularny niepromienisty transfer energii ligand-jon metalu na przykładzie chelatów lantanowców z N-fosforylowanymi amidami	133
Właściwości strukturalne i optyczne 4- i 5-składnikowych układów typu soli kokrystalicznych z udziałem wielopozycyjnych receptorów anionów	134
Wpływ czynników strukturalnych na mechanizmy procesów powolnej relaksacji w układach typu SMM/SIM	135
Gdzie jest dziura, czyli o procesach utleniania w fotokatalizie heterogenicznej	136
Synteza i charakterystyka nanocząstkowych kompleksów do generacji fluorescencji w zakresie bliskiej podczerwieni i termoterapii	137
Rozszerzając granice poznania katalizatorów w procesach konwersji biomasy do cennych związków chemicznych	138
Badanie reaktywności fosfanylofosfaalkenów	139
Plazma niskotemperaturowa w preparatyce nośnikowych układów elektrokatalitycznych	140
Termometria luminescencyjna i jej potencjał biomedyczny	141
Wybrane katalizatory i technologie selektywnej syntezy olefin	142
Współ w zespół, by moc móg wzmóc, czyli współdziałanie centrów metalicznych	143
Sieci molekularne oparte na luminescencyjnych policyjanometalanach Ru(II) do zastosowań w termometrii optycznej	144
Aza-BODIPY i metaliczne kompleksy aza-dipirometenu – synteza, właściwości spektralne, elektrochemiczne oraz aktywność przeciwmikrobiologiczna	145
Modyfikowany zeolitowy katalizator do procesu NH ₃ -SCR	146
Spektroskopowe i mechanistyczne badania tworzenie reaktywnych form tlenu na powierzchniach tlenkowych	147
Hydroksyazobenzokorony: otrzymanie i właściwości chromoforowe	148
Ocena przeciwbakteryjnego potencjału kompleksów rutenu na różnych stopniach utlenienia z 2-(2'-pirydylo)benzimidazolem	149
Dekarboksylacja i dekarbonylacja kompleksów dwutlenku węgla z udziałem metali przejściowych [Cl-Me-CO ₂] czwartego okresu (3d)	150
Wpływ długości łańcucha alkiloaminowego wybranych pochodnych sulfonamidowych na ich właściwości fizykochemiczne oraz zdolność do wiązania z helisą DNA	151
Oddziaływanie nitrokobalaminy (CblNO ₂) z wybranymi reduktorami biologicznymi	152
Wpływ dodatku potasu na właściwości katalityczne układu Co/CeO ₂ w reformingu parowym etanolu	153
Katalizatory miedziowo-żelazowe do reformingu parowego metanolu	154

Cyjanowódor jako prekursor w syntezie kluczowych związków organicznych. Synteza diaminoacetylenu z ligandów w kompleksie wolframu.	155
Click and collect: wszechstronna metoda kowalencyjnej funkcjonalizacji nowych tetrazynowych materiałów MOF.	156
Badanie oddziaływania wybranych połączeń koordynacyjnych Cd(II) z biomolekułą DNA	157
Tri- <i>tert</i> -butoksylianotiolany cynku(II) i kadmu(II) z metylo- i etylopirazyną – badania strukturalne i katalityczne.	158
Badania mechanizmu s-nitrozacji z udziałem modelowych żelazo(III)-porfiryn.	159
The effect of the NbVOx and TaVOx synthesis procedure on the extractive catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene	160
Kompleksy jonów metali d-elektronowych z kwasami benzoilbenzoesowymi. Synteza i charakterystyka spektroskopowa.	161
Spektroskopia 2D COS VIS-NIR-MIR w transformacji cząsteczek uwięzionych w kanałach w zeolitów.	162
Modyfikowane materiały dendrytyczne jako katalizatory syntezy solketalu z odpadowej gliceryny	164
Właściwości spektroskopowe i magnetyczne nowych funkcjonalnych materiałów molekularnych, skonstruowanych w oparciu o układy Ni(II)-Cr(III), Cu(II)-Cr(III)	165
Makrocykliczne pochodne z resztą imidazolu – właściwości (chromo)jonoforowe	166
Synteza i właściwości koordynacyjne ligandów <i>N,N,N</i> -pincerowych z rdzeniem silseskwioxanowym.	167
Analiza MCR-ALS wyników spektroskopowych badania procesu konwersji etanolu do wyższych węglowodorów na katalizatorach zeolitowych.	168
Centra redoks osadzone na zeolitach i ich wpływ na proces konwersji etylenu	169
Wpływ składu nośnika na właściwości katalizatorów kobaltowych reakcji reformingu parowego etanolu	170
Mechanochemiczne indukowanie mezoporowatości w sieci ZIF-8.	171
JUK-74: tetrazynowa sieć metalo-organiczna o nietypowej strukturze	172
Analiza właściwości strukturalnych oraz spektralnych tri- <i>tert</i> -butoksylianotiolanu kobaltu(II) z 2-metylopirazyną	173
A new generation of polymeric CO ₂ sorption materials synthesized using an acetylacetonate oxovanadium(IV) coordination compound as precatalyst	174
Polycarboxylate nickel(II) compounds as new catalysts for the oligomerization of isocyanides	175
Wpływ dodatku Ni, Fe, Zn, Pd na właściwości katalizatora Cu/CeO ₂	176
w reformingu parowym metanolu	176
Żelazo hemowe jako mediator S-nitrozacji z udziałem NO ₂ ⁻	177
Fosforan(V) kobaltu(II) jako efektywny katalizator do aktywowania peroksymonosiarczanu potasu i degradacji antybiotyków w wodzie	178
Oddziaływanie nieorganicznych czynników środowiskowych na komórki śródbłónka w stanie sensecencji.	179
Badania odzysku niklu z przepracowanych katalizatorów i jego ponowne wykorzystanie w procesach produkcji materiałów katalitycznych – preparatyka i badania katalizatorów.	180
Nanogwiazdy Au modyfikowane związkami fenolowymi jako nowe narzędzie medycyny personalizowanej.	181
ZnIn ₂ S ₄ modyfikowany NiAl-LDH do fotokatalitycznego generowania wodoru pod wpływem promieniowania widzialnego oraz UV-Vis	182
Projektowanie i synteza nowych polimerów koordynacyjnych na bazie kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego	183
Synteza, badania strukturalne i spektroskopowe kompozytów MgWO ₄ - CaWO ₄ domieszkowanych jonami Eu ³⁺	184
Ligandy amino-β-diketonowe w syntezie nowej nowej gamy	185
iminowych klatek koordynacyjnych.	185
Zinc and cadmium complexes of imine molecular cages derived from tetraaldehyde containing spirobi[fluorene] core and various diamines.	186
Samoskładanie eterów koronowych, kationów amoniowych oraz anionów policyjanometalanowych w kierunku luminescencyjnych elektro-optycznych przełączników molekularnych	187
Symulacja właściwości optycznych materiałów molekularnych opartych na jonach lantanowców(3+) w podejściu wielokonfiguracyjnym i TD-DFT.	188
Właściwości kompleksów antybiotyków β-laktamowych z jonami metali bloku f: badania potencjometryczne oraz spektroskopowe.	189
Sieci metaliczno-organiczne jako wielofunkcyjne prekursorzy do otrzymania wydajnych katalizatorów do produkcji wodoru.	190
Ocena odporności na dezaktywację hydrotermalną nowej generacji katalizatora parowej konwersji CO.	191

Projektowanie termometrów luminescencyjnych w oparciu o heterometaliczne sieci koordynacyjne <i>s-f-f'</i> z udziałem tricyjanometanianu	192
Konwersja plastików w produkty o wartości dodanej	193
Czy możemy skorzystać z oferty katalizatorów procesu fluidalnego krakingu ropy naftowej ?	193
Badania strukturalne związków anionów $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[W^V(CN)_6(bpy)]^-$ z trójdatnikami kationami metali bloku f	194
Wpływ dodatku halogenku lub metalu alkalicznego na wymiary i geometrię sieci zawierającej wielokleszczowe ligandy w kompleksie bimetalicznym $[Cu(en)_2][W(CN)_6(bpy)]$	195
Wyprowadzenie modeli <i>in vitro</i> senescentnych komórek śródbłonka	196
Spektroskopowe i chromatograficzne badania koksu na zeolicie ZSM-5	197

Sekcja S03 – Chemia bioorganiczna, biologiczna i medyczna

Immunologiczne Punkty Kontrolne i Poznański Czerwiec '56: Kontrola na Styku	199
„Razem można więcej”, czyli o dimerach triterpenowych - metody syntezy i aktywność farmakologiczna	200
Mini białka – struktury i funkcje	201
Synteza i analiza właściwości biologicznych amidowych pochodnych „cudownego leku” – iwermektyny	202
Aminokwasy jako składniki budulcowe poliuretanów o zdefiniowanej sekwencji merów – synteza i właściwości	203
Chemicznie modyfikowane mRNA do zastosowań terapeutycznych	204
Viral proteases as targets for inhibitors development	205
Photochemical transformations of diazo compounds	206
Heterogeniczność neutrofilii na podstawie ekspresji i aktywności proteaz serynowych	207
RNA therapeutics activated by intracellular stimuli-reversible 2'-OH acylation	208
Aktywowane światłem nanostrukturalne biomateriały na bazie elektroprzędzonych nanowłókien i hydrożeli do leczenia ran	209
Biomimetyczne nanoosiłki w łącznej terapii raka wątrobowokomórkowego i glejaka	210
Hybrydowe materiały polisacharydowo-peptydowo-węglowe użyteczne w regeneracji tkanki kostnej i/lub chrzęstnej	211
P-stereozdefiniowane tiofosforanowe analogi morfolinowych kwasów nukleinowych (sTMO) jako nowy model	212
terapeutycznych kwasów nukleinowych	212
Otrzymywanie i charakterystyka nowoczesnych systemów dostarczania związków biologicznie czynnych, wspomagających leczenie chorób oraz ran skóry	213
Zastosowanie nanowłókien polimerowych w badaniu hipoksji ludzkich kardiomiocytów	214
Nowe pochodne gemcytabiny jako alternatywa celowanego leczenia nowotworu trzustki	215
Wpływ peptydomimetycznej modyfikacji AMPs z ludzkiej śliny na ich stabilność enzymatyczną oraz właściwości koordynacyjne i aktywność przeciwdrobnoustrojową w obecności jonów metali	216
Wpływ peptydomimetycznej modyfikacji AMP z ludzkiej śliny na ich stabilność enzymatyczną oraz właściwości koordynacyjne i aktywność przeciwdrobnoustrojową w obecności jonów metali	217
Sole trifenylfosfoniowe antybiotyków jonoforowych, jako koniugaty celujące w mitochondria komórek nowotworowych	218
I-motywy – od zastosowań bioanalitycznych po cel molekularny	219
Badanie zależności pomiędzy sekwencją DNA a strukturą jako punkt wyjścia do projektowania G-kwadrupeksów o określonej topologii	220
Strategia przeciwnowotworowa bazująca na indukowaniu G-kwadrupeksów. Właściwości strukturalne i biologiczne kompleksów ligand-RNA/mRNA	221
Ligandy perylenodiimidowe jako stabilizatory G-kwadrupeksów o sekwencji ludzkiego telomerowego DNA	222
Polymeric-based nanocarriers for delivery of neuroprotective drugs through blood-brain barrier	223
Podejście <i>Lab-on-a-Chip</i> do modelowania inwazji nowotworu piersi do wątroby	224
Wykorzystanie spektroskopii fluorescencyjnej w badaniach oddziaływań wybranych flawonoidów z owoców cytrusowych z ludzką albuminą (HSA)	225
Fluorescencyjny fulleren C_{70} - od syntezy po badania toksykologiczne	226
Forma glikozydowa chloramfenikolu odporna na działanie acetylotransferazy chloramfenikolowej z <i>E. coli</i>	227
Synteza, analiza strukturalna i ocena właściwości przeciwnowotworowych nowych pochodnych kolchicyny z analogami kwasu kwadratowego	228
Nowe spojrzenie na mechanizm powstawania kokryształów i wymiany koformerów w procesach wymuszonych bodźcami mechanicznymi i/lub termicznymi	229
Receptory GPCR w chemioinformatycznym projektowaniu leków	230

Mikrosystemy do efektywnej selekcji plemników	231
Nowatorskie koniugaty nanocząstek złota jako klucz do ultraczułych testów przepływu bocznego	232
Potencjał antyoksydacyjny nowych pochodnych 2-(cyklopentylamino)tiazol-4(5 <i>H</i>)-onu	233
Pochodne 2-amino-1-tia-3-azaspiro[4.5]dek-2-en-4-onu jako selektywne inhibitory 11 β -HSD1	234
Crude glycerol and its applications in biocatalysis.	235
Synteza koniugatów nanocząstek złota o różnych morfologiach rdzenia metalicznego jako reporterów w testach przepływu bocznego	236
Charakterystyka spektralna pochodnych N-propargilocytyzyny	237
Synteza i analiza strukturalna nowych kwadramidów funkcjonalizowanych cząsteczką (-)-cytyzyny	238
Synteza i zastosowanie anizotropowych, chiralnych morfologicznie nanocząstek złota w pELISA skierowanym na detekcję <i>TNFα</i>	239
Połączenie paracetamolu bądź naproksenu z doksylaminą jako podstawa do opracowania nowych produktów leczniczych skutecznych w leczeniu bólu i choroby przeziębieniowej	240
Fluorowane sulfonamidowe bakteriochloryny jako fotosensybilizatory do terapii fotodynamicznej w połączeniu z immunoterapią	241
Badanie angiogenezy i procesu nowotworowego w trójwymiarowym modelu nowotworu jajnika opracowanym z wykorzystaniem technologii <i>Organ-on-a-chip</i>	242
Pochodne 1,3,5-triazyny użyteczne w leczeniu raka płuc	243
Modyfikowane materiały ferromagnetyczne o potencjalnej użyteczności w leczeniu nowotworów.	244
Badanie porównawcze wpływu psychoaktywnych ligandów na receptor serotoninowy 5-HT _{2A}	245
Ocena potencjału terapeutycznego glikozyłowanej porfiryny	246
Ftalocyjaniny Zn(II) i Pt(II) z podstawnikami sulfonyłowymi do PDT ukierunkowanej na naczynia krwionośne: charakterystyka fotochemiczna i biologiczna w zaawansowanych modelach komórkowych i zwierzęcych.	247
Opracowanie i zastosowanie membran polimerowych z nanocząstkami	248
magnetycznymi w mechanicznej stymulacji komórek mięśnia sercowego	248
Zastosowanie celulozy bakteryjnej w medycynie i farmacji	249
Nanocząsteczkowe systemy dostarczania leków przeciwnowotworowych działających jako inhibitory receptorowych kinaz tyrozynowych: synteza, analiza fizykochemiczna i badania biologiczne	250
Tabilizacja chiralnych nanocząstek złota otoczkami krzemianowymi do zastosowań w terapii fototermalnej/fotodynamicznej	251
Nanostrukturalne układy lipidowe jako nośniki wybranych związków z grupy polifenoli o potencjalnym działaniu terapeutycznym w leczeniu chorób skóry	252
Synteza, struktura i właściwości antybakteryjne γ laktonów zawierających pierścień CF ₃ -fenyłowy	253
Enzymatyczna desymetryzacja 2-(3-(2-hydroksy-2-fenyletylo)-2,4-dioksa-3,4,5,6,7,8-heksahydrochinazolin-1(2 <i>H</i>)-ylo)octanu etylu	254
Znaczenie kwaśnego białka w udarze niedokrwiennym mózgu.	255
Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości kwasu foliowego w preparatach farmaceutycznych oraz suplementach diety	256
Solubilizacja polifenoli w micelach alkilopoliglukozydów	257
Zastosowanie tiosemikarbazonów w hamowaniu aktywności New Delhi Metallo- β -laktamazy 1 (NDM-1).	258
Modyfikacje i badania SAR pochodnych makrolidów pochodzenia naturalnego	259
Modyfikacje i badania SAR pochodnych antybiotyków z grupy ansamakrolidów	260
Synteza trifluorometyloalkenów jako izosterów wiązania peptydowego	261
Oddziaływanie kolchicyny i jej pochodnych z G-kwadrupeksami o sekwencji ludzkiego telomerowego DNA i protoonkogenu RET	262
Poszukiwanie terapeutycznych tioamidów: zielona synteza mikrofalowa pochodnych kwasu tereftalowego	263
Synteza i charakterystyka anizotropowych nanocząstek srebra o potencjalnym zastosowaniu w antynowotworowych terapiach skojarzonych.	264
Enzymatyczna synteza izotopomerów bromopochodnych L-tryptofanu znakowanych selektywnie izotopami wodoru w pozycji 2 łańcucha bocznego	265
Wyznaczanie rozpuszczalnikowych efektów izotopowych (SIE) w reakcjach katalizowanych przez diaminoksydazy.	266
Synteza i ocena potencjalnej aktywności biologicznej produktów kondensacji pochodnych tiomocznika ze związkami dikarbonyłowymi.	267
Zastosowanie pola elektromagnetycznego w transdermalnym dostarczaniu leków.	268
Analiza porównawcza wpływu różnych rodzajów pola elektromagnetycznego na właściwości flurbiprofenu.	269

Zastosowanie latarni molekularnej z i-motytem w pętli do monitorowania zmian w metabolizmie komórek MCF-7 oraz HeLa wywołanych lekami przeciwnowotworowymi	270
Internalizacja nanoplastiku do prawidłowych i nowotworowych komórek płuc	271
Study the impact of media and temperature of <i>Candida auris</i> mannan structure	272
Proteaza NS2B/NS3 wirusa kleszczowego zapalenia mózgu (TBEV) : projektowanie i ekspresja wariantów katalitycznych oraz projektowanie i synteza inhibitorów	273
Optymalizacja warunków wytrawiania chiralnych nanocząstek złota do zastosowania w plazmonowych testach ELISA	274
A synergism between new antifungal quinone methide oximes and anticancer drugs	275
Synteza i ocena aktywności przeciwnowotworowej nowych pochodnych 2-(cykloheksyloamino)tiazol-4(5H)-onu, selektywnych inhibitorów dehydrogenazy 11 β -hydroksysteroidowej typu 1	276
Nanocząstki metali szlachetnych modyfikowane niskocząsteczkowymi czynnikami kierującymi jako potencjalne nośniki leków przeciwnowotworowych	277
Nowe fosfonowe i boronowe inhibitory tyrozynazy	278
Znaczenie procesu estryfikacji substancji czynnych w opracowaniu nowych produktów leczniczych NLPZ	279
Synteza nowych pochodnych analogu ryfampicyny z wykorzystaniem reakcji N-alkilowania	280

Sekcja S04 – Chemia fizyczna, strukturalna, fizykochemia zjawisk powierzchniowych

Recent advances in quantum crystallography and its applications	282
Trójwymiarowa dyfrakcja elektronów - metoda pełna potencjału	283
Did life begin in a crystal? Dehydration and polymerization in nucleotide crystals	284
Inclusion complexes of different cyclodextrins with pharmacologically active compounds	285
Struktura a aktywność przeciwbakteryjna związków heteocyklicznych	286
Zastosowanie metod rentgenograficznych w badaniach polimorfizmu preparatów farmaceutycznych	287
Pochodne bakteriochloryn i ftalocyjanin do jednoczesnego obrazowania fluorescencyjnego i terapii fotodynamicznej nowotworów	288
From unusual building blocks to responsive 2D systems at the air/water interface	289
Sensybilizowane utlenianie peptydów i białek w warunkach beztlenowych – spojrzenie w głąb mechanizmu	290
Badanie wpływu substancji bioaktywnych na właściwości fizykochemiczne membran lipidowych z zastosowaniem monowarstw i dwuwarstw lipidowych	291
Adsorbenty polimerowe z dodatkiem modyfikowanej skrobi – preparatyka, charakterystyka fizykochemiczna i zastosowanie	292
Adsorbenty na bazie hydroksyapatytu	293
Korelacje pomiędzy składem i strukturą fazy objętościowej a właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi kosmetyków przeznaczonych do higieny	294
Rewolucja w biomimetyce: ciecze jonowe i rozpuszczalniki głęboko eutektyczne w syntezie materiałów bioinspirowanych	295
Zmiana właściwości powierzchniowych i reologicznych folii hydrożelowych na bazie żelatyny poprzez pośrednią obróbkę plazmą	296
Wykorzystanie biosurfaktantów w procesie flotacji - stan na dziś i perspektywy	297
Funkcjonalizowana krzemionka jako składnik nośników ciepła	298
Kwazi-równowagowa temperaturowo-programowana desorpcja i adsorpcja jako metoda badania materiałów porowatych	299
Fizykochemiczne właściwości cieczy jonowych	300
Pochodne aminoantrachinonu- struktura a właściwości	301
Badania STM samorganizacji monowarstw niesymetrycznych ciekłokrystalicznych dimerów - pochodnych cyjanobifenylu	302
Charakterystyka strukturalna polimorficznych kokryształów meloksykamu z pirazolem	303
Multiprzelączalne termotropowe nanomateriały plazmoneczne na bazie ciekłych kryształów	304
Chitosan-based nanocapsules as a multifunctional drug delivery system	305
Zastosowanie monowarstw organicznych zawierających pochodne perylenu w procesie fotogeneracji tlenu singletowego	306
Pochodna 1 <i>H</i> -pirazolo[3,4- <i>b</i>]chinoliny z podstawnikiem dipikolinoaminowym jako sonda fluorescencyjna do wykrywania kationów Zn ²⁺	307
Exploring the photochemical oxidation pathways of γ -glutamylmethionine peptide in aqueous solution: transitioning from short-lived intermediates to startling stable photoproducts	308

Sorpcja substancji aktywnych na zeolitach hierarchicznych modyfikowanych polisacharydami	309
Surfaktanty betainowe naturalnego pochodzenia jako obiecujące składniki stabilizujące nośniki lipidowe.	310
Węgle aktywne uzyskane z prekursorów roślinnych na drodze aktywacji fizycznej jako adsorbenty jonów kadmu(II) oraz polimerów jonowych	311
Czy biosurfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego naprawdę są zdolne obniżyć napięcie powierzchniowe poniżej 30 mN/m ?	312
Modyfikacja powierzchni nanocząstek złota metodami wymiany ligandów oraz polimeryzacji na powierzchni (ATRP) w celu samo-organizacji na podłożu stałym	313
Wpływ procesu sulfonowania na parametry fizykochemiczne oraz potencjał aplikacyjny nanostrukturalnej krzemionki typu KIT-6.	314
Analiza strukturalna hydratów litowych soli heterocyklicznych jako narzędzie do opracowania nowej klasy elektrolitów wodnych	315
Kompleksy uranylu do funkcjonalizacji sieci bimetalicznych w kierunku sensorów optycznych.	316
Elektrody TCO jako kluczowe elementy w układach rozpoznawania molekularnego	317
Deazaalloxazine derivatives: A three component reaction and their photophysical properties	318
Synteza fosforanu wapnia z wykorzystaniem syntetycznych ścieków przemysłowych z metody Solvaya.	319
Chromofory organiczne na ferromagnesach lub materiałach 2D: badania spektroskopowe i fotokatalityczne.	320
Precyzyjne kształtowanie materii miękkiej za pomocą kontrolowanej iluminacji laserowej.	321
Spektroskopia dichroizmu kołowego (CD) w badaniu zjawiska solwatomorfizmu chiralnych aktywnych substancji farmaceutycznych (API)	322
Post-syntetyczne modyfikowanie geometrii powierzchni chiralnych filmów ciekłokrystalicznych metodami miękkiej litografii.	323
Zróżnicowanie strukturalne soli pirydoksyny z kwasem gentyzynowym i wpływ dihydratu na żywotność plemników knura	324
Badania spektroskopowe, strukturalne i teoretyczne	325
kompleksu amantadyny z kwasem kwadratowym	325
Wpływ naturalnych filtrów UV na mikrostrukturę, właściwości fizykochemiczne i promieniochronne emulsji kosmetycznych	326
Wpływ stężenia peptydów amyloidowych Aβ(29-42) i Aβ(25-35) na ich oddziaływanie z membranami lipidowymi	327
Wpływ parametrów syntezy na właściwości fizykochemiczne etosomów.	328
Zeolitowe struktury imidazolowe jako prekursorzy węglowych i hierarchicznie porowatych adsorbentów barwników kationowych	329
Opracowanie inteligentnego detergentu na bazie niejonowych związków powierzchniowo czynnych czułych na zmiany temperatury kąpielii myjącej	330
Wykorzystanie ekstrakcji micelarnej w procesie projektowania cennych surowców kosmetycznych z wykorzystaniem produktów ubocznych powstających przy uprawie winorośli	331
(Nie)rozdzielalne związki chiralne: porównanie właściwości termicznych, strukturalnych oraz dynamiki molekularnej enancjomerów flurbiprofenu i ich mieszaniny racemicznej	332
Materiały hybrydowe o dynamicznie kontrolowanych właściwościach	333
Sole kwasu hypodifosforowego o strukturze typu perowskitowego	334
Strategie wielkoskalowych syntez anizotropowych/chiralnych nanocząstek złota	335
Oznaczanie kationów Pb ²⁺ i Zn ²⁺ w roztworach wodnych za pomocą sensora fluorescencyjnego na bazie pochodnej pirazolochinoliny	336
Procesy wychwytu elektronów przez (aza)pochodne zasad azotowych.	337
Wpływ prototypowego mieszczała mechanicznego na wymianę masy	338
w układzie ciecz–gaz	338
Właściwości agregacyjne wybranych polisiloksanów	339
Aktywność powierzchniowa wybranych surfaktantów syntetycznych, naturalnych i silikonowych.	340
Modyfikacja i osadzanie tlenku grafenu (GO) oraz hybryd GO z polielektrolitami/nanocząstkami metalicznymi na powierzchni złota jako platforma zwiększająca czułość oraz stabilność dla nowego typu immunosensorów	341
Multidentne związki hybrydowe jako induktory chiralności w syntezie anizotropowych nanocząstek złota o chiralnej morfologii	342
Dwuwymiarowa organizacja alkilotienylowej pochodnej benzotiadiazolu na powierzchni HOPG – badania STM wpływu długości i pozycji grup alkilowych	343
Stale nanocząstki lipidowe inkorporowane retinolem i pentapeptydem jako składniki półstałych form kosmetycznych	344

Wielofunkcyjność pochodnych metaloporfirynowych.	345
Analiza właściwości fotoprzełączalnego solwatomorfu	346
związku koordynacyjnego Pd(II) z grupą nitrową	346
An in-depth exploration of oxytetracycline hydrochloride polymorphs.	347
Mechanizm kinetycznej fragmentacji kwasu norpinonowego – badania eksperymentalne i DFT	348
Wpływ stopnia uwodnienia cienkich warstw tlenku glinu na zjawisko fotoindukowanej długożyjącej luminescencji.	349
The conductive materials based on nickel@silver core@shell nanoparticles for application in the printed electronic industry	350
Mieszaniny oleinianu etylu z etanolem i <i>n</i> -heksanem – właściwości fizykochemiczne	351
Termodynamika procesu adsorpcji i micelizacji mieszanin berberyny i Kolliphorów.	352
Kinetyka przewodzenia jonów Na ⁺ w środowisku cieczy jonowych	353
Wpływ etoksyloowanych alkoholi na szybkość sedymentacji węglanu wapnia do zastosowania w separacji flotacyjnej tworzywa sztucznych.	354
Wpływ funkcjonalizowanych nanocząstek złota na organizację lipidów w wieloskładnikowych modelowych błonach biologicznych.	355
Zastosowanie ekstrakcji enzymatycznej wspomaganą ultradźwiękami do podniesienia efektywności wyodrębniania związków fenolowych z wyłoków winogron	356
Synteza i badania wpływu rodzaju i zawartości skrobi na właściwości adsorpcyjne materiałów polimerowych względem barwników	357
Badania fizykochemiczne produktów kosmetycznych i chemii gospodarczej otrzymywanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju	358
Badanie adsorpcji kolagenu i fitokeratyny na powierzchni węgla aktywnych uzyskanych z pestek derenia jadalnego oraz jej wpływu na mechanizm stabilności suspensji wodnych	359
Ocena skażeń radiologicznych oraz zdolności migracji emiterów promieniowania gamma w próbkach gleby z terenów zakładu przetwórstwa rud toru	360
Badania wpływu temperatury na wyznaczone parametry solwatacji w dwuskładnikowych układach rozpuszczalnikowych z wykorzystaniem wybranych sond solwatochromowych.	361
Zwilżalność kwarcu przez wodne roztwory ramnolipidu, Tritonu X-165 i etanolu.	362
Zwilżalność w układzie kwarc-wodny roztwór mieszaniny ramnolipidu, Tritonu X-165 i etanolu-powietrze	363
Analiza strukturalna pochodnych 2-aminoimidazolonu - potencjalnych adjuwantów hamujących mechanizmy lekooporności	364
Analiza strukturalna metoksylowych pochodnych kwasu 5-benzylidenorodanino-3-octowego	365
Intensyfikacja transportu masy w obecności pola elektromagnetycznego na przykładzie transdermalnego transportu leków	366

Sekcja S05 – Analityka chemiczna i chemia środowiska

Wyzwania współczesnej chemii analitycznej	368
Systemy <i>Organ(Heart)-on-a-Chip</i> jako narzędzia stosowane w inżynierii komórkowej.	369
Od <i>Cells-on-a-Chip</i> do <i>Organ-on-a-Chip</i> – nowe narzędzia w terapiach medycznych	370
Izotopy stabilne : nowe wyzwanie i nowe możliwości w analityce chemicznej	371
Uogólnione podejście do kalibracji analitycznej	372
Micro- and Nano-Plastics Contaminants in the Environment	373
Opakowanie jako narzędzie do oceny autentyczności produktu – spektroskopowa analiza porównawcza podłoży papierowych i tonerów techniką LIBS	374
Wprowadzanie pro-środowiskowych rozwiązań w procesie otrzymywania sorbentów polimerowych z odciskiem molekularnym dedykowanych do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych.	375
Chromatografia cieczowa w analizie wybranych aktywnych biologicznie związków.	376
Zastosowania spektrometrii mas i technik omicznych w badaniach biomedycznych i analizie żywności	377
Analiza fitochemiczna i biologiczna ekstraktów z winorośli właściwej jako narzędzie w ocenie ich wielofunkcyjnego potencjału kosmetycznego.	379
Oznaczanie lotnych związków organicznych techniką Headspace-SMPE w połączeniu z GC/MS	380
Identyfikacja produktów spalania zabudowy samochodów hybrydowych/elektrycznych z wykorzystaniem systemów mobilnych	381
Określanie stopnia N-homocysteinylicacji białek osocza z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej	382

Zmodyfikowany tryptofanem fuleren C ₇₀ stabilizowany za pomocą nanorurek węglowych – zateżanie i adsorpcja jonów wanadu w roztworach wodnych	383
Zastosowanie LC-HRMS w badaniach środowiskowych do analizy zawartości pestycydów w wątrobach dzikich zwierząt.	385
Wpływ digitalizacji pomiaru na estymatory jego wyniku	386
Zastosowanie LC-TQ w weryfikacji składu tkankowego produktów wysoko przetworzonych z zawartością królika.	387
Zastosowanie niekonwencjonalnych drożdży do usuwania barwników	388
Losy środków bakteriobójczych w ekosystemach rolniczych	389
Ozonowanie i ozonowanie katalityczne – potencjalne źródła błędów w interpretacji wyników eksperymentalnych .	390
Wpływ równowagi kwasowo-zasadowej na elektrochemiczny proces utleniania triklosanu	391
Zastosowanie tlenków metali jako warstw stałego kontaktu w czujnikach potencjometrycznych	392
Molecularly imprinted polymers designed for rapid quantification of herbicides via ambient mass spectroscopy. . .	393
Rozwój metod analizy specjacyjnej w analityce żywności	394
Badanie fitotoksyczności cieczy jonowych z komponentem naturalnym.	395
Wpływ cieczy jonowych – salicylanów z komponentem naturalnym na <i>H. incongruens</i>	396
Oddziaływanie cieczy jonowych z komponentem naturalnym na wzrost i rozwój pszenicy i kukurydzy.	397
Wpływ imidazoliowych cieczy jonowych z anionem azotanowym na rośliny	398
Monitorowanie zmian w profilu lipidomicznym olei roślinnych pod wpływem procesu oksydacji	399
Glicerydowe profile tłoczonych na zimno olei z nasion owoców otrzymane za pomocą LC-QTOF	400
Wpływ materiałów pochodzenia roślinnego na jakość i profil sensoryczny żywności	401
Zastosowanie techniki Dip-it-DART-Orbitrap MS z plazmą azotową do oznaczania prekursorów glikozydowych związków aromatycznych z winogron białych.	402
Porównanie metod analitycznych stosowanych do oznaczania małowcząsteczkowych związków fotoluminescencyjnych z kwasu cytrynowego	403
Specjacja arsenu w miodach z wykorzystaniem HPLC-ICP-MS – charakterystyka Polskich i Ukraińskich miodów oraz oszacowanie ryzyka zdrowotnego	404
Chromatograficzne oznaczanie kwasu askorbinowego w próbkach soków z zastosowaniem innowacyjnej metody kalibracyjnej	405
Analiza sensoryczna mięsa drobiowego zabezpieczonego jadalnymi foliami chitozanowymi	406
Optymalizacja warunków ekstrakcji mikrofalowej wybranych amin biogennych z mięsa drobiowego	407
Ocena zmian zawartości wybranych amin biogennych w mięsie drobiowym zabezpieczonym jadalnymi filmami chitozanowymi podczas przechowywania	408
Antybiotyki rezerwowe w ściekach szpitalnych – oznaczanie linezolidu	409
Wysoko usieciowane polimery bogate w grupy sulfonowe jako obiecujące adsorbenty do efektywnego i selektywnego usuwania antybiotyków z wody.	410
Jednoczesne oznaczanie N ϵ -homocysteinylozylizyny i wybranych aminokwasów siarkowych techniką HPLC–UV w osoczu człowieka	411
Wpływ warunków ekstrakcji na oznaczanie substancji zapachowych techniką Headspace-SPME Arrow	412
Zastosowanie dendrymerycznego sorbentu MA-BDDE w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej parabenów i estradiolu z wody	413
Opracowanie nowych faz sorpcyjnych do mikroekstrakcji TF-SPME i wykorzystanie ich do izolacji WWA z matryc wodnych.	414
Fuleren C ₆₀ modyfikowany tryptofanem w adsorpcji jonów wolframu	415
Zagospodarowanie węgla popirolitycznych, otrzymywanych ze zużytych opon samochodowych, jako katalizatorów w procesach przetwarzania odpadowej gliceryny	416
Chemiluminescencyjne oznaczanie meloksykamu w układach reakcyjnych zawierających jony lantanowców(III) .	417
Zmienność rozkładu pierwiastków głównych i śladowych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wierzchnich warstwach gleb leśnych.	418
Analiza zawartości biodostępnego krzemu w produktach komercyjnych opartych na ziemi okrzemkowej	419
Badanie specjacji żelaza w osadach polodowcowych	420
Sensor potencjometryczny do bezpośredniego pomiaru zawartości jonów w glebie.	421
Wpływ mikroplastiku na aktywność enzymatyczną ureazy glebowej.	422
Wykorzystanie rzęsy drobnej (<i>Lemma minor L.</i>) do oczyszczania wody z wybranych jonów metali ciężkich.	423
Porównanie składu lotnych związków organicznych w różach ogrodowych uznanych za odmiany zapachowe i nie zapachowe.	424

Analiza porównawcza lotnych związków obecnych w wybranych odmianach <i>Brassica napus L.</i>	425
Ozonowanie w obecności jonów halogenowych- jak można podnieść efektywność procesu?	426
Zagospodarowania odpadowego N ₂ O jako utleniacza w procesie jednoetapowego utleniania propanu do propenu i tlenu propylenu	427
Jakości powietrza wewnętrznego w placówkach opieki nad osobami starszymi.	428
Zastosowanie wieloskładnikowej zintegrowanej metody kalibracyjnej w badaniach pochodzenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	430
Introduction of circular economy principle to liquid biofuel production and waste utilization	431
Analiza przebiegu procesu degradacji rur z polichloroku winylu stosowanych do dystrybucji wody pitnej.	432
Oddziaływanie elektrowni jądrowej na środowisko	433
Identyfikacja związków chemicznych zawartych w kawie za pomocą serii widm NMR	434
Nowe podejście do badania reakcji defluorowania leków za pomocą technik elektrochemicznych i spektrometrii mas	435
Wieloskładnikowe układy nano-metaliczne na nośniku niklowym w katalizie środowiskowej	436
Wytworzenie multifunkcjonalnego matrycowego materiału odniesienia: Multifunkcjonalne Polskie Wody Naturalne o certyfikowanej zawartości metali, jonów nieorganicznych oraz pozostałości mikroplastiku do zapewnienia spójności pomiarowej dla polskich laboratoriów	437
Multifunkcyjny roślinny matrycowy materiał odniesienia: liście i owoce truskawek (MultiBioCRM) o certyfikowanej zawartości metali i mikroplastiku dla zapewnienia spójności pomiarowej w polskich laboratoriach	438
Wykorzystanie technik spektrometrycznych w analityce próbek biologicznych u pacjentów w leczeniu ortopedycznym	439
Wykorzystanie technik chromatograficznych jako metody identyfikacji zafałszowania żywności	440
Analiza porównawcza win szczepu <i>Cabernet Sauvignon</i> w odniesieniu do pochodzenia geograficznego	441

Sekcja S06 – Chemia teoretyczna, obliczeniowa i termodynamika

Global non-equilibrium thermodynamics: a new field in chemistry and physics.	443
Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klastrów w sektorze trójwalencyjnym w zastosowaniu do opisu stanów elektronowych atomów i molekuł	444
Theoretical description of chemical bonding based on ETS-NOCV and deformation in molecular electrostatic potential	445
Otrzymywanie i właściwości termofizyczne ePCM – materiałów do magazynowania energii cieplnej	446
Decoding Sequence-Specific Protein-DNA Interactions Using Molecular Dynamics	447
Internal friction in folding/unfolding of short peptides and small proteins.	448
Myślenie systemowe – od termodynamiki do nowoczesnego spojrzenia otaczającą rzeczywistość	449
Refleksja nad wynikami analiz kwantowo-chemicznych w oparciu o badanie oddziaływań pomiędzy grupami metylowymi w homodimerach	450
Light perception and light generation: theoretical insights into retinoid (bio)chemistry and novel emitters for OLEDs	451
Densymetryczne i akustyczne badania solwatacji morfoliniowych cieczy jonowych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych	452
Heteropolikwasy o strukturze Keggina na nośnikach tlenkowych. Obliczenia DFT.	453
Właściwości fizykochemiczne wybranych chinolonów w formie amoniowej cieczy jonowej	454
Charakterystyka płynów roboczych na bazie cieczy jonowych do zastosowań w agregatach absorpcyjnych.	455
Badanie dynamiki sieci wiązań wodorowych w kryształach molekularnych metodami chemii kwantowej.	456
Dwuparametrowe modele do opisu równowagi ciecz-ciecz w układach dwu- i trójskładnikowych	457
Absorpcja ultradźwiękowa oraz termodynamiczna prędkość ultradźwięków w wybranych cieczach jonowych	458
Modelowanie molekularne wybranych perowskitów do możliwych zastosowań w ogniwach fotowoltaicznych-badania teoretyczne	459
Kinetyczna fragmentacja kwasu MBTcA – badanie procesów atmosferycznych z wykorzystaniem metod obliczeniowych DFT.	460
Przewidywanie aktywności cytoprotekcyjnej związków indolowych za pomocą algorytmów uczenia maszynowego	461
Wgląd w fałdowanie oligourethanów metodami dynamiki molekularnej: Wpływ długości łańcucha i stereosekwencji	462

Czy nanofluidy jonowe wykazują powiększoną izobaryczną pojemność cieplną? O poszukiwaniach Świętego Graala nanofluidów jonowych słów kilka	463
Adsorpcja diklofenaku na funkcjonalizowanych powierzchniach grafenowych – badania teoretyczne	464
Modelowanie kompleksów miedzi(I) jako molekularnych fotouczulaczy reakcji redukcji CO ₂	465
Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy	466
adamsytem oraz wodą na podstawie obliczeń DFT oraz symulacji	466
metodą dynamiki molekularnej według Cara i Parrinello	466
Obliczenia kwantowo-chemiczne stanów przejściowych reakcji difluorowanych akceptorów Michaela uzskanych podczas syntezy α , β -nienasyconych fluorowanych i niefluorowanych amidów	467
Badanie właściwości niesymetrycznie podstawionych 4,5-dialkoksy-2-nitroanilin za pomocą metod spektroskopowych i teoretycznych	468
Badanie wpływu rozpuszczalników na struktury helikalne polimerów o zdefiniowanej sekwencji	469
Funkcjonalizacja powierzchni nanorurek węglowych krokiem w kierunku ultranowoczesnych nanofluidów jonowych	470
Zanieczyszczenia powietrza w pomieszczeniach zamkniętych – badania teoretyczne nad mechanizmem adsorpcji .	471
Teoretyczne modelowanie procesu degradacji kationów karbazoliowych w środowisku alkalicznym	472
Zaawansowane grafowe sieci neuronowe do przewidywania temperatury topnienia cieczy jonowych: integracja najnowocześniejszych technik i nowatorskich metod podziału danych	473
Związki kompleksowe Cu(I) w sztucznej fotosyntezie-badania teoretyczne	474
Teoretyczne badanie oddziaływań międzycząsteczkowych z udziałem atomu halogenu, chalkogenu bądź pnikogenu w kompleksach molekularnych Pd i Pt	475
Opis teoretyczny wiązań halogenowych w wybranych układach modelowych o znaczeniu biologicznym	476
Interactions of organic peroxides with plasticizers studied using DFT methods	477
Zastosowanie metod topologii kwantowej do opisu stanów wzbudzonych porfiryn	478

Sekcja S07 – Polimery i chemia materiałów

Biopolimery – związki wielkocząsteczkowe do zadań specjalnych.	480
Wpływ budowy ligandów mezogenicznych na uporządkowanie organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych	481
Nanomateriały organiczne i nieorganiczne do fotoniki chiralnej	482
Badania elektrochemicznego utleniania akrydanu i perymidyny; otrzymywanie nowych materiałów przewodzących.	483
Supramolekularne materiały polimerowe o właściwościach antybakteryjnych i przeciwgrzybiczych	484
Sorbenty impregnowane do recyklingu metali.	485
Sorbenty polimerowe dla mikrozanieczyszczeń.	486
Zaawansowane bio-hybrydowe hydrożele jako podwójne systemy dostarczania substancji czynnych do zastosowań dermatologicznych i kosmetycznych	487
Wielowarstwowe fulereny sferyczne jako platforma do otrzymywania materiałów o porowatości hierarchicznej. . .	488
Wieloczynnikowa rekonfiguracja cienkich filmów nanocząstek organiczno-nieorganicznych: od prostych uporządkowań przestrzennych do chiralnych struktur hierarchicznych	489
Zastosowanie węgla aktywnych otrzymanych z odpadów polimerowych do adsorpcji barwników z roztworów wodnych.	490
Nowoczesne koncepcje syntezy funkcjonalnych szczotek polimerowych z wykorzystaniem technik powierzchniowo inicjowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (SI-ATRP)	491
Kora dębu jako prekursor adsorbentów stosowanych do usuwania z fazy ciekłej składników aktywnych zawartych w kosmetykach na przykładzie butyl parabenu.	492
Indolo[3,2,1-jk]karbazol jako rdzeń układów donorowo-akceptorowych - synteza i właściwości	493
Materiały hybrydowe złożone z klatkowych połączeń krzemoorganicznych modyfikowanych ligandami salfenowymi	494
Cytotoksyczność materiałów polimerowych wykorzystywanych w druku 3D.	495
D- π -D-A pochodne 10-oktylo-10H-fenotiazyny i N-alkilimidazolu jako potencjalne barwniki fluorescencyjne - synteza oraz właściwości fotofizyczne.	496
Porowate, biokompatybilne hydrożele z poli(2-izopropenylo-2-oksazoliny) i poliestrów	497
Zastosowanie cieczy jonowych w witymerach epoksydowych	498
Bezizocyjanianowe semi-krystaliczne materiały poliuretanowe – synteza w wyniku reakcji w stanie stałym	499
Wykorzystanie suberyny brzozonej do syntezy witymerów	500

Poli(winylopirolidon) o zróżnicowanych topologiach jako skuteczne matryce polimerowe w dostrajaniu pożądaných właściwości ciekłokrystalicznych leków	501
Kompatybilne mieszaniny iPP/HDPE – od niekonwencjonalnego pomysłu do wartościowego produktu.	502
Koloidalne nanokrystalły stopowe AgInS ₂ -ZnS jako fotokatalizatory dla kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej	503
Wpływ domieszkowania lantanowcami na właściwości fizykochemiczne i potencjał neuroprotekcynny nanocząstek tlenku ceru funkcjonalizowanych kwasem poliakrylowym	504
Materiały cyklodekstrynowe: preparatyka i zastosowanie do usuwania barwników organicznych z roztworów wodnych.	505
Azulen i jego pochodne w roli fotosensybilizatorów w panchromatycznych systemach inicjujących dedykowanych do druku 3D	506
Projektowanie nowych platform plazmonicznych w oparciu o układy typu rdzeń-powłoka.	507
Właściwości fizykochemiczne aktywowanych biowęgli otrzymanych z biomasy leśnej	508
Synteza i ocena wpływu struktury komonomera na właściwości fizykochemiczne nowych polimerowych sorbentów z dodatkiem skrobi	509
Synteza i charakterystyka nowych norboneno-krzemio-pochodnych materiałów polimerowych na drodze polimeryzacji typu ROMP	510
Nowe boro-, fosforo-pochodne norbornenu i ich materiały polimerowe, otrzymywane na drodze polimeryzacji typu ROMP	511
Pasty pigmentowe o podwyższonej odporności na czynniki atmosferyczne	512
Ekoinnowacje w konfekcjonowaniu: Pasty pigmentowe dla zrównoważonej przyszłości	513
Od teorii do praktyki: funkcjonalizowane poliolefiny jako materiały przyszłości w gospodarce o obiegu zamkniętym	514
Chiralne, nematyczne, mezoporowate krzemionki organiczne – preparatyka, modyfikacje i wybrane właściwości	515
Materiały węglowe otrzymane z biomasy roślinnej jako potencjalne adsorbenty oraz składniki preparatów kosmetycznych	516
Otrzymywanie i badanie wybranych właściwości fizykochemicznych kompozytu hydroksyapatyt/TiO ₂	517
Charakterystyka hydrożeli na bazie alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz żelatyny pod względem wykorzystania ich w technice biodruku 3D	518
Organofunkcyjne silany, otrzymane w reakcji addycji tiol-Michaela, jako modyfikatory gąbek melaminowych.	519
Organofunkcyjne silany jako prekursorzy hybrydowych materiałów o właściwościach hydrofobowych	520
Olej z fusów kawowych jako źródło materiałów polimerowych	521
Di- oraz tetra(alkenilo)funkcyjne silseskwioxiany typu double-decker jako modyfikatory polisiloksanów	522
Kierowana materiałami ciekłokrystalicznymi samoorganizacja nanokrystalłów perowskitowych	523
Luminescencyjna, dielektryczna i magnetyczna odpowiedź na zmianę wilgotności w polarnych materiałach molekularnych opartych na jonach Mn ²⁺	524
Poli(2-oksazolin) funkcjonalizowane związkami chelatującymi do zastosowań antybakteryjnych	525
Kopolimery 2-oksazolin modyfikowane grupami aminowymi do kompleksowania z DNA.	526
Synteza nanocząstek złota o chiralnej morfologii oraz ich zastosowania w tworzeniu supramolekularnych materiałów kompozytowych	527
Uniepalniacz na bazie α-aminokwasu do tkaniny bawełnianej	528
Materiał termochromowy do wytwarzania inteligentnych włókien na bazie alginianu oraz pochodnej polidiacetyleny	529
Oligouretery o zdefiniowanej zekwencji: wpływ długości łańcucha i stereokonfiguracji na produkty fałdowania	530
Kontrola chiralności w nanokompozytach ciekłokrystalicznych z szczególną charakterystyką ich właściwości optycznych	531
Zeolity i kompozyty zeolitowo-węglowe z popiołów lotnych jako adsorbenty kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego	532
Pb-free perovskites as effective luminescence materials	533
Synteza oraz właściwości kompozytów do zastosowań jako elektrodyw aktuatorach polimerowych	534
Hydrożelowe elektrolity polimerowe zawierające kation choliny	535
Synteza nanodrutów typu <i>core@shell</i> Fe ₂ O ₃ @ZnO z wykorzystaniem matrycy kopolimeru blokowego i metody osadzania warstw atomowych ALD jako sensory lotnych związków organicznych.	536
Dalekozasięgowe porządkowanie morfologii polistyrenu- <i>b</i> -poli(2-winylopirydyny)	537
Samoorganizacja kopolimerów blokowych wysyconych organicznymi solami metali wspomaganą oparami rozpuszczalnika.	538

Jony pierwiastków ziem rzadkich w materiałach o skali nano	539
Porowate węgle na bazie chityny o dużej powierzchni właściwej do wydajnej adsorpcji zanieczyszczeń ciekłych.	540
Adsorpcja etyloparabenu na materiałach porowatych otrzymanych z pancerzy chitynowych	541
Usuwanie barwników syntetycznych na węglach aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej kwasem ortofosforowym(V)	542
Porównanie parametrów fizykochemicznych biowęgli otrzymanych z biomasy	543
Sorpcja farmaceutyków na modyfikowanym polidwinylobenzene	544
Badania nad otrzymywaniem poliuretanów w wyniku reakcji w stanie stałym.	545
Kompozyty SBA-16@MIL-101(Fe) jako nośniki substancji o działaniu przeciwbólowym	546
Witrymery poliolefinowe – usieciowane materiały podatne na recykling	547
Addytywna produkcja hybrydowych materiałów metalowo-polimerowych w kontekście rozwoju wielomateriałowych drukarek 3D.	548
Druk 3D materiałów hybrydowych metalowo-polimerowych na potrzeby opracowania wielomateriałowej drukarki 3D.	549
Zmiany molekularne polimerów strukturalnych fornirowanych - holocelulozy i ligniny po obróbce hydrotermalnej	550
Fluorescencyjne nanocząstki fluorowanego polimetakrylanu jako impregnaty materiałów hydrożelowych na bazie naturalnych i syntetycznych hydrożeli	551
Recykling witrymerów epoksydowych.	552
Badania nad opracowaniem nowej technologii druku 3D detali hybrydowych typu metal-polimer z wykorzystaniem procesów fotopolimeryzacji oraz elektroosadzania.	553
Badanie siły wiązania adhezyjnego fotoutwardzalnych żywic akrylanowych do miedzi powstałej w procesie elektroosadzania na potrzeby opracowania nowej technologii druku 3D detali hybrydowych typu metal-tworzywo sztuczne	554
Plastry do transdermalnej podaży leków w polu elektromagnetycznym	555
Wpływ dodatku popiołów na kinetykę polimeryzacji żywic epoksydowych.	556
Gwiazdy polimerowe jako nośniki nanocząstek srebra w cementach kostnych.	557
Synteza i właściwości fotoutwardzalnych poli(cytrynianów alkilenu) modyfikowanych kwasem itakonowym do potencjalnego zastosowania jako żywice do druku 3D-DLP w inżynierii tkankowej naczyń krwionośnych	558
Właściwości biobójcze kompozytów polimerowych z napełniaczem pochodzenia odnawialnego poddanych modyfikacji chemicznej kofeiną	559
Wpływ modyfikacji żelazem syntetycznego węgla na zdolności sorpcyjne jonów fosforanowych w środowisku wodnym	560
Nowe fotosensybilizatory jako komponenty wieloskładnikowych panchromatycznych systemów fotoinicjujących dedykowanych do otrzymywania materiałów polimerowych za pomocą druku 3D.	561
Ocena skuteczności metod higienizacji komunalnych osadów ściekowych w kontekście ich rolniczego wykorzystania z uwzględnieniem pozostałości farmaceutyków (NLPZ).	562
Ocena skuteczności naturalnych i syntetycznych absorbentów wody w zastosowaniach rolniczych	563
Wysoko usieciowane polimery organiczne na bazie 4-trityloaniliny jako zasadowe katalizatory heterogeniczne w kondensacji Knoevenagela	564
Otrzymywanie i badanie właściwości foto/elektrokatalizatorów na bazie grafitowego azotku węgla ($g-C_3N_4$).	565
Zaawansowane metody syntezy funkcjonalizowanych poliolefin jako materiałów przyszłości	566
Indukcja spolaryzowanej kołowo luminescencji w matrycy mezogenicznej	567
Synteza oraz analiza właściwości termicznych oligouretanów o zdefiniowanej sekwencji monomerycznej	568
Badanie przewodności cieplnej gipsu z dodatkiem fusów kawy metodą THB	569
Metoda chemicznego przetwarzania produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego.	570

Sekcja S08 – Elektrochemia i elektroanaliza

Reaktywność elektrokatalityczna układów opartych na kompleksach cyjankowych metali przejściowych i układach biologicznych wobec redukcji tlenu w środowisku zasadowym.	572
Highly specific catalytic systems for low-temperature electroreduction of inert inorganic molecules: oxygen, carbon dioxide and nitrogen	573
SnS_x jako materiał elektrodowy w akumulatorze potasowo-jonowym: teoria a praktyka	574
Odkrywanie potencjału kowalencyjnych sieci organicznych (COF) w aspekcie magazynowania energii elektrycznej.	575
Materiały elektrodowe na bazie diamentu domieszkowanego borem do zastosowań w elektroanalizie	576

Aminy biogenne w żywności. Oznaczanie tyraminy - sensoryczna weryfikacja jakości produktów żywnościowych	577
Która technika druku 3D najlepiej sprawdzi się w laboratorium elektrochemicznym?	578
Wytwarzanie, charakterystyka i właściwości katalityczne elektrod drukowanych 3D w technologii osadzania topionego materiału (FDM)	579
Metody elektrochemiczne w syntezie nanostrukturalnych półprzewodników nieorganicznych do zastosowań fotoelektrochemicznych	580
Podwójna warstwa elektryczna na granicy faz elektroda – stopiona sól z uwzględnieniem różnych polaryzowalności elektrody oraz stopionej soli	581

Sesja specjalna: Jubileusz 90. urodzin Profesora Zbigniewa Galusa

Sześćdziesiąt lat współpracy z Profesorem Zbigniewem Galusem	583
Scientific publishing, opportunities and threats	584
Novel mechanism of redox-mediator electrochemical processes.	585
Implication for chemical power sources of very high energy densities	585
Electrochemical synthesis and application of films with controlled dispersion of cylindrical nanopores perpendicular to the electrode surface	586
Past, present and future challenges of interfacial electrochemistry: from effective electrochemical charging to efficient electrocatalysis	587
New possibilities of applications and testing ion-selective electrodes using electrochemical current-based techniques	588
On ways of representing chemical dynamical systems.	589
Two-body and many-body physics in the ultracold regime: a quantum chemist's perspective	590
N,N-dimetyloacetamid jako składnik hybrydowych (wodno-organicznych) elektrolitów o potencjalnym znaczeniu w technologii kondensatorów elektrochemicznych	591
Tkając polimery do elektrokatalytycznej redukcji ditlenu	592
Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna,	593
nowe charakterystyki częstotliwościowe	593
Red-ox responsive hydrogel layers on electrode surface	594
Efficient and selective catalytic systems for CO ₂ -reduction in acid medium: application of dispersed Cu sites intercalated within tungsten oxide nanowires.	595

Warstwy CuBi ₂ O ₄ jako fotokatody do generowania wodoru – wpływ parametrów elektroosadzania na właściwości fotoelektrochemiczne.	596
Warstwy szkieleatów metaloorganicznych na bazie Co i ich pochodnych jako elektrody do elektrochemicznego wydzielania wodoru	597
Badanie wpływu kwasów trihalooctowych na proces elektrosorpcji wodoru w elektrodzie palladowej w aprotycznych cieczach jonowych: w poszukiwaniu nowych elektrolitów do baterii wodorkowych	598
Badanie elektrosorpcji wodoru z elektrolitów niewodnych bazujących na cieczach jonowych z wykorzystaniem stopu typu AB ₃ dekorowanego nanocząstkami palladu	599
Synteza i charakterystyka materiałów na bazie MoSe ₂ do zastosowań w magazynowaniu energii.	600
Exploring the Electrochemical Performance of SnS _x @C Composites for Sodium-Ion Battery Anodes: Insights from <i>In-Situ</i> Raman Spectroscopy	601
Baterie sodowo-jonowe oparte o materiały węglowe i fosforany metali przejściowych	602
Development of lignin-based gel electrolytes for energy storage system	603
Zastosowanie surfaktantów do oznaczania wybranych związków o właściwościach przeciugrzybiczych na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem	604
Investigation of electrochemical sensing behaviour of PdNPs/4AP N-GQDs (palladium nanoparticles/4-aminophenol nitrogen-graphene quantum dots) nanocomposite	605
Wytwarzanie membran z tworzyw sztucznych jakopotencjalnych sensorów elektrochemicznych.	606
Elektroanalityczne monitorowanie stężenia substancji aktywnej uwalnianej z systemu wytworzonego technologią druku 3D	607
Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne o właściwościach redoks dla zastosowań kondensatorów hybrydowych – charakterystyka fizykochemiczna i elektrochemiczna.	608
Widma zespolonej gęstości ładunku powierzchniowego jako nowy sposób analizy układów elektrochemicznych.	609

Nowe impedancyjne charakterystyki częstotliwościowe – różniczkowa i względna impedancja	610
Monowarstwy elektroaktywnych mikrożeli na powierzchniach elektrod do elektrochemicznego pomiaru pH	611
Pochodne porfiry i tertiofenu – nowoczesne wielofunkcjonalne materiały elektrochromowe	612
Elektrochromizm i elektrofluorochromizm związków o strukturze D-A-D oraz D-D-D.	613
Badanie procesu kompleksowania danofloksacyny z wybranymi jonami metali wielowartościowych.	614
Badanie elektrochemicznego sprzęgania jednostki perymidyny	615
Słoma cannabis sativa jako prekursor materiału elektrodowego otrzymanego na drodze pirolizy biomasy do kondensatora elektrochemicznego	616
Kinetyka i mechanizm elektroredukcji jonów Bi(III) oraz In(III) w mieszanych roztworach wodno-organicznych: chlorany(VII)/metanol i chlorany(VII)/etanol	617
Właściwości elektrochemiczne apocyniny w wodnych roztworach buforowych	618
Woltamperometryczne oznaczanie apocyniny w środowisku kwasu octowego.	619
Woltamperometryczne oznaczanie metyloizotiazolinonu w farbach wodnych	620
A boron-doped diamond electrode is a promising device of analytical chemistry for the determination of selected alkaloids	621
Czujnik na bazie zeolitu do oznaczania leku przeciwpsychotycznego kwetiapiny	622
Ocena przydatności pastowej elektrody na bazie węgla szklistego modyfikowanej tlenkiem bizmutu(III) do elektrochemicznego badania difenoksuronu.	623
Precyzja i dokładność pomiarów procedur elektroanalitycznych.	624
Wpływ pH hydrożelu chitozanowego na przebieg procesów elektrodowych.	625
Kosmetyki pod lupą elektrochemii: nowe podejście do kontroli jakości	626
Badanie warstw receptorowych do elektrochemicznego biosensora cholicy.	627

Sekcja S09 – Dydaktyka i historia chemii

The discovery of polonium and radium	629
Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie: biografia, nauka, dziedzictwo	630
Maria Skłodowska-Curie i nowa alchemia.	631
Trzy podróże Marii Skłodowskiej-Curie do Włoch	632
Wszystkie grzechy współczesnej, akademickiej dydaktyki chemii w Polsce	633
Czy technologia druku 3D może znaleźć zastosowanie na lekcjach chemii?	634
Problem based learning - metoda w dydaktyce akademickiej	635
Jak zachęcić uczniów do nauki chemii? Projekt “Odkrywaj z nami chemię”	636
Flipped Classroom w praktyce szkolnej i uniwersyteckiej.	637
10-lecie wideoblogu „Chemvlog” – czego nauczyliśmy się o popularyzacji chemii poprzez platformę YouTube	638
Wykorzystanie <i>Arduino</i> w nauczaniu chemii.	639
Zrównoważony rozwój w chemii: Od wielkich koncepcji do codziennych działań	640
Ewaluacja nauczania chemii w rzeczywistości mieszanej i wirtualnej za pomocą pomiarów obciążenia poznawczego, mierzonego za pomocą elektroencefalografii i zmienności tętna serca	641
Co po Olimpiadzie?	642
Prezentacja projektu DISTINCT. Wsparcie cyfrowe w kształceniu na wydziałach chemicznych. Powrót do przeszłości czy do przyszłości? – wydarzenie upowszechniające projektu DISTINCT	643
Magia Światła Łukasiewicza – etap II	644
Objętościowe metody analizy ilościowej w toku kształcenia chemicznego.	645

Sekcja S10 – Forum Młodych

MOFLANDIA - kraina materiałów „szytych na miarę”.	647
Kilka eksperymentów, których najprawdopodobniej nie znasz, a powinieneś.	648
Rozwój koloidalnych metod syntezy nanocząstek ZnTe: rola polarnych rozpuszczalników w kształtowaniu jakości i stabilności materiału	649
Funkcjonalizacja sferulitów: post-syntetyczna modyfikacja tetrazynowej sieci metalo-organicznej JUK-74.	650
Mechanochemiczne kształtowanie hierarchicznej porowatości w sieci ZIF-8.	651
Kationy fosfinoboreniowe stabilizowane N-heterocyklicznymi karbenami.	652
Synteza nowych zasad Shiffa opartych na strukturze 4(3 <i>H</i>)chinazolonu jako potencjalnych sond komórkowych.	653

Zasady Schiffa jako luminescencyjne kompleksy jonów metali przejściowych	654
Elektrokatalizator anodowego wydzielania tlenu na bazie węgla mezoporowatych: rola funkcjonalizacji nośnika ..	655
Wykorzystanie nowych materiałów węglowych z polimerów syntetycznych w elektrodach ujemnych ogniw sodowo-jonowych	656
Elektrolit stały zawierający ciecz jonową do użycia w bateriach litowo-jonowych	657
Thermal treatment as a key factor for obtaining top-gradecore-shell NMC cathode materials for lithium-ion batteries	658
Optymalizacja syntezy fluorofosforanu sodowo-wanadowego jako materiału elektrody dodatniej do ogniw sodowo-jonowych	659
Przejścia spinowe w układach koordynacyjnych żelaza(II) z dicyjanozłocią(I) wspieranych przez oddziaływania metalofilowe	660
Związki kompleksowe dipirometenu i aza-dipirometenu, jako potencjalne fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej	661
Oddziaływania fenyłowych pochodnych BODIPY z i-motywwem DNA	662
o sekwencji protoonkogenu <i>c-MYC</i>	662
Badania kinetyczno-biologiczne wybranych pochodnych związków o znaczeniu biologicznym	663
Analiza chemometryczna i identyfikacja metabolitów związków o potencjale allelopacyjnym	664
Crystallographic analysis of G4C2 Hexanucleotide Repeat Expansion in RNA linked to ALS/FTD Pathogenesis ..	665
Investigating the Effects of the Immediate Environment of Rhodopsin on its 2PA Signal with QM/MM	666
Acykliczne pochodne <i>p</i> -alkilofenoli w kolorymetrycznym oznaczaniu jonów miedzi(II)	667
Chromofory organiczne na ferromagnesach: badania fotochemiczne	668
Opracowanie metodyki analiz materiałów przemysłu miedziowego wykorzystując preparatykę pereł boranowych oraz technikę fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej	669
Zdolność do polimeryzacji oraz właściwości optyczne pochodnych trifenyloaminy	670
Zastosowanie pochodnych diimidów aromatycznych jako materiałów funkcjonalnych w urządzeniach elektrochromowych	671
Powlekanie biopolimerami mikrosfery alginianowo-tapiokowe, jako nośnik substancji aktywnych	672
Polimeryzacja i badania powłok na bazie bisaminokatecholi	673
Chiralność i samoorganizacja struktur na bazie optycznie czynnego 1,2-diaminocykloheksanu i katecholamin ...	674
Cukrowe ciecze jonowe: nowe surfaktanty dla katalizy micelarnej	675
Modyfikowane silikalite-1 (MFI) jako nośniki rutenu w katalizatorach uwodornienia toluenu	676
2,7-Dipodstawione pireny - badania w kierunku materiałów do pomiaru temperatury	677
Fluoren-triazol-piren - funkcjonalizacja pozycji węzłowych pirenu na drodze cykloaddycji dipolarnej	678
Układy karbazol - piren - synteza, właściwości fotofizyczne i obliczenia kwantowo-chemiczne	679
Synteza i charakterystyka fizykochemiczna tlenków CaMnO_3 domieszkowanych jonami Y^{3+}	680
Modelowanie układów typu donor-akceptor (D-A) oraz donor- π -akceptor (D- π -A) do zastosowań w pomiarach temperatury	681
Porównanie efektywności benzotriazolu i benzimidazolu jako inhibitorów korozji miedzi	682
Synteza i charakterystyka nowych układów supramolekularnych metali bloku d z ligandami typu zasad Schiffa ...	683
Addukty halogenków boru i fosforu z <i>N</i> -heterocyklicznymi karbenami	684
Właściwości fizykochemiczne i fotokatalityczne nowych kompleksów Cu(I) z pochodnymi 1,10-fenantroliny	685
Od leku nasennego do nowej terapii promującej rekonwalescencję po udarze. Synteza ligandów receptora GABA-A oraz ich aktywność w modelach udaru niedokrwiennego mózgu	686
Wpływ budowy matrycy na właściwości elektrolitów zagęszczanych ścinaniem do zastosowania w ogniwach litowo-jonowych	687
Rozpuszczalne wieloaminowe polimery w syntezie oligonukleotydów w fazie ciekłej	688
Oligomeryzacja białek na przykładzie HSA i HCC	689
Transparentne heterostruktury na bazie nanorurek ditlenku tytanu i złota do celów diagnostyki biomedycznej ...	690
Badanie oddziaływania materiałów drukowanych 4D jako potencjalnych nośników inhibitorów korozji	691
Wtórne wykorzystanie nanocząstek pirolizowanego węgla jako napelnaczy w kompozytach dla technologii druku 3D czujników elektrochemicznych	692
Potencjał zastosowania modyfikowanych lekowo systemów okulistycznych w terapii schorzeń narządu wzroku ...	693
Foto(elektro)katalizatory węglowo-metaliczne o morfologii 1D otrzymane z sieci metalo-organicznej – nitylotrioctanu kobaltu(II)	694

Perowskitowe kropki kwantowe jako innowacyjne materiały emisyjne	695
--	-----

Sesja XFEL

Probing ultrafast structural and electronic dynamics in the chemical sciences using X-ray free electron lasers.	697
Time-Resolved X-ray Spectroscopy of Transition Metal Complexes Relevant for Photocatalysis	698
Scientific Opportunities at XFEL	699
Ultrafast x-rays reveal new opportunities in nanostructured quantum materials	700
Excited-state dynamics of metal complexes in solution revealed by transient optical and X-ray spectroscopies	701
Optical and mid-IR Time-Resolved Spectroscopy as a Tools Complementary to X-ray Spectroscopy and Scattering.	702

Spis autorów

Hawdang Othman Abdalla	674	Bogusław Baś	622
Esmā R. Abdurakhmanova	56	Małgorzata Baško	484, 497
Julia Abramowicz	523	Szymon Baumgart.	233, 234, 256, 267, 276, 276
Justyna Adamczyk	114	Aleksandra Bazan-Woźniak	540, 541, 542, 543
Elżbieta Adamska	507, 626	Urszula Bazylińska	310
Bukowska Agnieszka	115	Andrzej Bąk	215
Farizat Aidyn.	237	I. Bąk-Sypień	497
Sima Alvani Alamdari.	244	Piotr Bednarczyk.	218
Anna Albrecht	110, 119	Paulina Bednarczyk	74, 249, 366, 555
Łukasz Albrecht	78, 82, 84, 87	Barbara Bednarczyk-Cwynar	200
Kawka Aleksandra	115	Denise Bellotti	216
Volodymyr M. Amirkhanov	133	Grzegorz Benke	180
Witold Andrałojć.	220, 221	Natalia Berdychowska	550
Grzegorz Andruchów	425	Łukasz Berlicki	201
Tadeusz Andruniów	462, 469, 530, 666	Paweł Bernard.	634, 636, 638, 641
Marcin Andrzejak	465	Ronit S. Bernard	98
Katarzyna Antoniak-Jurak	146, 191	Jakub Bernat	534
Michał Antoszczak	202	Karolina Bębacz	619
Jacek Anyszkiewicz	669	Katarzyna Bialik-Wąs.	487
Aneta Archęła	233, 276	Agata Bialonska	133
Tahar Ayad	91	Marzena Białek	174
Karolina Babijczuk	461	Julia Białota	214, 248
Mária Babinčáková.	636, 638, 641	Cezary Białowęs	596
Błażej Babiuch	681	Robert Bicki	180, 191,
Karolina Babjiczuk	324	Robert Biczak	395, 396, 397, 398
S. Bach	275	Julian Bielanik	50
Rafał Adam Bachorz.	461	Alina Bieńko	135, 165
Maciej Bagiński	232, 236, 251, 304	Zuzanna Bieńkowska	271
Sylvia Bajkacz	389, 409	Karol Biernacki.	83
Andrzej Bak	263	Natalia Biernat	498, 547, 552, 644
Maria Balk	545	Ewelina Bieszczad-Żak.	196
Mateusz A. Baluk	174	Magdalena Bigaj-Józefowska.	210
Piotr Bałczewski	42, 80	Martin Bílek	48
Łukasz Banach	90	Renata Bilewicz	435
Dariusz Banaś	437, 438	Karolina Bilka	269
Filip Bandalewicz	251, 313, 335, 342, 527	Monika Bilka-Markowska.	467
T.J. Bandoz	464, 471	Vassilios Binas	182
Patrycja Bandyk	622	Teresa Bizoń	347
Danuta Barańkiewicz.	46	Claudia Bizzarri	685
Paweł Baran	695	Agata Blacha-Grzechnik.	94, 95, 306, 345, 96
Dariusz Baran	76	Agnieszka Bloch	557
Angelika Baranowska	118	Jarosław Błaszczuk	81
Marlena Baranowska	559	Paulina Błaszczuk	355
Izabela Barańska.	68	Agata Błaziak	348
Hanna Barchańska	664	Kacper Błaziak	150, 348, 460
M. Barczak	464, 471	Roman Boča	135
Mateusz Barczewski	487	Marcelina Bochenek	525
Bráulio Silva Barros	597	Paulina Bocheńska	440
Piotr Bartczak	436	Anita Bocho-Janiszewska	326
F. Bartl.	260	Dorota Bocięga	211
Elżbieta Bartoszak-Adamska	324, 325	Marek Boczar	456, 468
Małgorzata Bartoszewicz	637, 645	Weronika Bogdał.	195
Sebastian Baś	524	Robert Bogdanowicz.	579

Maciej Boguń	211	Hanna Chmielewska	246
A. Boguszewska-Czubarą	275	Julia Chmielewska	321, 518
Kseniia Boidachenko	660	Michał J. Chmielewski	56
Anna Bojanowska-Czajka	437	Marcin K. Chmielewski	688
Piotr Bojarski	507	Marta Chmielniak	602, 656
Joanna Bojda	500	Anna Chmielnicka	595
Sławomir Boncel	463, 470	Michał Chodkowski	296
Jacek Borgulat	525	Jarosław Chojnacki	126, 652, 684
Kamila Borowczyk	411	Wirginia Cholewińska	325
P. Borowski	464, 471	Szymon Chorazy	144, 187, 188, 192, 316, 524, 660
Karolina Borucka	312	Anna Chrobok	85, 675
Sławomir Borysiak	559	Michał Chudy	231, 271, 495
Miloud Bouyahyi	502, 566	Jagoda Chudzińska	309, 328
Joanna Breczko	488	Pavel Chulkin	483
Szymon Brekier	644	Grażyna Chwatko	376, 411
Mateusz Z. Brela	456, 459, 474	Yuliya Chygunova	205
Carlos D. S. Brites	141	Radek Cibulka	318
Maciej Bromirski	402	J. Ciemierkiewicz	125
Marcin Broniatowski	291	Aleksandra Cierpikowska	274
Karolina Brończyk	401	Aleksandra Ciesielska	151
Paweł Broś	636, 638	Artur Ciesielski	575
Lucy Brown	57	Bartosz Cieśla	158
Robert Brull	545	Kamil Cieślak	645
Mariola Brycht	576, 623	Maciej Cieślewicz	691
Karol Brydniak	565	Mateusz Cieślik	579
Zofia Bryłowska	692	Wioleta Cieślik	653
Sandra Brzeska	151, 301	Mateusz Cieślik	691, 692
Marek Brzeziński	484, 497	Aleksandra Cieślińska	105, 407, 408
Krzysztof Brzeziński	488	Adam Cieśliński	84
Alina Brzęczek-Szafran	85, 675	Aleksandra Cioch-Biniaś	221
Monika Brzostowicz	636, 638, 639	Olga Ciupak	83
Zbigniew Brzózka	369, 370	Kornelia Ciurzyńska	616
Kamil Brzuzy	106	Piotr Cmoch	56
Dominika A. Buchberger	658	Grzegorz Cofta	325
A. Buczkowski	260	James A. Cox	586
Karolina Budnarowska	428	Krzysztof Cwynar	463, 470
Daria Budzikur-Maciąg	334	Michał Ksawery Cyrański	47
Kamil Bugaj	81	Barbara Czaplńska	653, 222
Piotr Bujak	122, 503	Andrzej Czerwiński	598, 599, 602, 656, 658, 659
Karol Bula	559	Arkadiusz Czerwiński	687
Ewa Bulska	371, 435, 621	Grzegorz Czerwonka	127, 149
Wojciech Bury	190	Dominika Czerwonka	262
Bogusław Buszewski	368, 373	Katarzyna Częścik-Ganita	279
Helena Butkiewicz	347	Małgorzata Czichy	483, 615
Alicja Cader	622	Anna Czombik	685
H. Cailleau	700	Jacek Czub	447
Luis D. Carlos	141	Andrzej Danel	307, 336
Onur Cavdar	182	Oksana Danylyuk	56
Magda Ceborska	77	Kazimierz Darowicki	593, 609, 610
Michał Cegłowski	393	Termeh Darvishzad	655
Dominika Celary	310	Gulzhan Daumova	360
Anna Chachaj-Brekiesz	506	Michael J. Davies	290
Barbara Charmas	490, 508	Aleksandra Dąbała	248
Madhav Chavhan	383, 415	P. Dąbczyński	533
Maria J. Chmiel	235	Agata Dąbrowska	401
Magdalena Chmiela	484	Janusz M. Dąbrowski	241, 247, 288
Paweł Chmielarz	491	Mikołaj Dąbrowski	439

Jiri Dedecek	143	Michał Fabiański	315
Zofia Dega-Szafran	325	Nikola Fajkis-Zajączkowska	686
Anna Dembska	219, 270, 662	Pavol Farkaš	272
Oleg M. Demchuk	120, 275	Joanna Feder-Kubis	395, 396, 397, 398
Sebastian Demkowicz	83	D. Fedorowicz	186
Subrajeet Deshmukh	545	Agnieszka Fedoruk-Wyszomirska	270
Małgorzata Deska	81	Agnieszka Feliczak-Guzik	309, 328
Yuliia Didovets	456	Ewa Felis	389, 409
Jolanta Długaszewska	145	Katarzyna Fendrych	622
Mateusz Długosz	120	Ben L. Feringa	37
Renata Długosz	477	Marli Ferreira	345
Ryszard Dobrowolski	438	Lilla Fijołek	390, 426
Joanna Dobrzyńska	438	Michał Filapek	109
Anna Janina Dolata	498	Patrycja Filipek	109
Sabina Dołęgoska	418	S. Filipek	245
Joanna Domańska	437	Patrycja Filipek	85
Anna Domaros	317	P. Filipiak	308
Alicia Domínguez-Martín	227	Natalia Firlej	658
Paulina Maria Dominiak	283	Gustaw Fita	560
Nils Drabik	93	Monika Flejszar	491
Józef Drabowicz	81	Magdalena Flont	242
Aleksandra Drajkowska	327	B. Foll-Josselin	275
Maciej Dranka	315	Krzysztof Formela	579, 692
Jakub Drapała	702	Emilia Fornal	377, 384, 385, 387, 399, 400
Dominik Dreszer	226	Weronika Forsyjak	568
Adrianna Drewniak	676	Aleksander Foryś	525
Marcin Drozd	248	E. Frackowiak	603
Wojciech Drożdż	342	Ewelina Franczyk	180, 191
Agnieszka Drzewiecka-Matuszek	143	Adrian Franczyk	66
Joanna Drzeżdżon	158, 174, 175	Marek Frankowicz	643
Liliya Dubenska	621	Marcin Frankowski	178, 390, 394, 410, 426, 439
Rob Duchateau	502, 514, 566	Wojciech Franus	532
Anna Duda-Madej	227	Kamil Frąckowiak	290
Marta K. Dudek	229, 303	Dawid Frąckowiak	89, 633
Alina Dudkowiak	355	Justyna Frączyk	211, 243, 244
Wojciech Dudziak	284	Alicja Fryc	529
Beata Dudziec	58, 167, 494, 522	Justyna Frymark	189
Bogdan Dudziński	80	Olaf Fuhr	685
Dorota Duraczyńska	350	Simona Furgoł	498, 547, 552, 644
Krzysztof Durka	69, 702	Agnieszka Fus-Kujawa	526
Olha Dushna	435, 621	Agnieszka Gabryelczyk	300, 353
Katarzyna Dusilo	592	Wojciech Gac	123
Alla Dyachenko	592	Ewelina Gacka	320
Artur Dybko	231	Renata Gadzała-Kopciuch	413
Joanna Dybowska	87	Bartłomiej Gaida	675
Mateusz Dyguda	78, 82	Anna Gajda	243
Maryia-Mazhena Dzemidovich	623	M. Gajek	441
Mariusz Dziadas	227, 402	J. Gajewska	160
Marzena Dzida	449, 458, 463, 470	Marta Gajewska	649
Łukasz Dziewoński	544	Sylwia Gajewska	92
Reda Dzingelevičienė	373	Piotr Gajewski	534, 535
Nerijus Dzingelevičius	373	Marzena Gajęcka	259
Aleksandra Dziopa	440	M. Gajęcka	260
Damian Dziubak	627	Aleksandra Galarda	546
Luis Echegoyen	488	Mariusz Galek	506
Aleksander Ejsmont	329, 655, 694	Paweł Gancarz	458
Rudi van Eldik	152	Roman Gańczarczyk	343

Magdalena Gapińska	231	Małgorzata Greif	498, 552
Karol Garbaczewski	683	Karol Grela	71
Jerzy Garbarek	510, 511	M. Greluk	125
Mateusz Garbicz	227	Magdalena Greluk	153, 154, 170, 176
Manoj B. Gawande	132	Agata Grobelna	83
Barbara Gawdzik	253	Beata Grobelna	317, 507, 626
Wojciech Gawęda	698, 699, 702	Katarzyna Grochowska	690
Andrzej Gawor	435, 437, 438	Jarosław Grolik	468
Paula Gawryszewska	133	Aleksander Gronner	50
Marcin Gawryś	54	Marcin Groszek	183
Zofia Gdaniec	220	Marlena Groszek	311
Maria Gdaniec	259, 260	Rafał Grubba	126, 652, 684
Tomasz Gębarowski	227	Michał Grygiel	658
Katarzyna Gębura	356, 498, 547, 552	Dorota Gryko	60, 206
D.A. Giannakoudakis	464, 471	Elżbieta Grzechowiak	255
Błażej Gierczyk	648	Marta Grzechowiak	290
Tomasz Gierek	81	Aleksandra Grzeszczak	
Barbara Gil	129	Grzegorz Grześk	255
Rodrigo GilSanMillan	190	Bartosz F. Grześkowiak	210
Adam Glinka	699, 702	K. Grzyb	308
Dorota Głosz	134	Tomasz Grzyb	539
Rafał Głowacki	382, 411	Gabriela Grzybek	125, 153, 170
Monika Głuch-Lutwin	686	Renata Grzywa	205, 273
Halina Głuchowska	183	Dorota Gudanis-Sobocińska	220, 221
Agata Głuszyńska	219, 222, 262	L.D. Gulay	533
Agnieszka Gnyszka	242	Ilona Gurgul	179
Katarzyna Gobis	286	Jacek Gurgul	504
Bartosz Godlewski	76	Magdalena Gurgul	580
Ewelina Godzińska	256	Salvesen Guy	207
Sebastian Goleczak	551	J. Guzman	700
W. Goldman	258	Barbara Hachuła	332
Mateusz Goldyn	324, 325	Grzegorz Hajdaś	107
Aleksandra Gołębiowska	405	Hanna Halenka	652, 684
Barbara Gołębiowska	630	Ludwik Halicz	371
Piotr Gołkiewicz	52	V.V. Halyan	533
Tomasz Gołofit	545	Malwina Hamera	239
Weronika Gonciarz	484	Ibtissem ben Hammouda	419
Adrianna Gondek	179	Tomasz Han	279
Katarzyna Gorczyca	76	Jadwiga Handzlik	364
Adam Gorczyński	683	Kamil Hanek	64
Marta Gordel-Wójcik	137	Monika Harnisz	389, 409
Monika Gosecka	500	Karol Hauza	320, 668
Mateusz Gosecki	500	Michał Heczko	524
Joanna Gościańska	329, 532, 546, 655, 694	Agnieszka Held	162, 164, 416, 427
Kinga Góra-Marek	162, 427, 488	K. Herda	275
K. Góra-Marek	168, 169, 193, 197	Zbigniew Hnatejko	161
Ewa Górecka	302, 333, 489	Artur Le Hoang	313, 342, 527
Marcin Górecki	322, 632	Maciej Hodorowicz	127, 149, 155, 194, 195
K. Górka	275	Aleksander Hoffman	188, 524
Ilona Grabowska-Jadach	76, 181, 231, 246	Marcin Hoffmann	461, 467, 477, 670
Oskar Grabowski	602, 656, 659	Tadeusz Hofman	457
Magdalena Graczyk-Zajac	601	James Hogg	57
Mikołaj Graff	192	John D Holbrey	57
Agnieszka Grajewska	228	Robert Hołyst	443
Jakub Grajewski	674	Yu Hong	208
Zuzanna Gralak	406	James Hooper	134
J. Gregoliński	186	Zofia Hordyjewicz-Baran	294, 330, 331, 356

Jakub Hoser	218
Anna A. Hoser	347
Kazi Amirul Hossain	447
Olena Hotsano	341
Marek Hreczka	332
Agnieszka Hryniewicka	488
Zbigniew Hubicki	485
Katarzyna Hubkowska	598, 599
Adam Huczyński	202, 218, 228, 262
G.L. Hug	308
Terri-Louise Hughes	57
Munavvar Husain	478
Zhanat Idrisheva	360
Tomasz J. Idzik	104, 111
Marta Ignasiak-Kciuk	290
Anna Ilnicka	488, 600
Marek Inger	146
Anna Iuliano	521
Khrystyna Ivaniuk	77
Inna Ivashchenko	533, 565, 649
S. Iwai	700
Zuzanna Iwoń	214
Agnieszka Jabłońska-Wawrzycka	127, 149
Dagmara Jacewicz	158, 174, 175
Anna Jakimińska	136
Dorot Jakkielska	394, 404, 439, 440
Agata Jakóbik-Kolon	669
Magdalena Jakubczyk	618, 619, 620
Klaudia Jakubowska	504
Łukasz Jałowiecki	525
Patrycja Janacz	357
Sławomir Janas	53
Dawid Janasik	113, 615
Patryk Janasik	483, 615
Jan Janczak	238
Łukasz Janczewski	90, 116
M. Janeczko	275
Tomasz Janek	216, 297
Ewa Janiszewska	416, 676
Agata Jankowska	329, 532
Aldona Jankowska	416
Joanna Jankowska	598
Kamila Jankowska	222
Robert Jankowski	144
Wojciech Jankowski	467, 477
E. Janod	700
Danuta Jantas	504
Rafał Januszewski	522
Bronisław Jańczuk	351, 352, 362, 363
Tomasz Jaroch	343
Kinga Jarosz	422
Katarzyna N. Jarzemska	174, 175, 346
Katarzyna Jarzemska	699, 702
Maciej Jarzębski	551
Mateusz Jasica	653
Beata Jasiewicz	461
Lidia Jasinska-Walc	502, 514, 566
Radomir Jasiński	120, 275
Mariusz Jaskólski	290
Renata Jastrzęb	161, 189, 645
Aneta Jastrzębska	105, 106
Aneta Jastrzębska	406, 407, 408
Elżbieta Jastrzębska	214, 224, 242, 248, 369, 370
Katarzyna Jastrzębska	212
Natalia Jatkowska	428
Klaudia Jaworska	280
La Ode Irman Jaya	461
Katarzyna Jedynak	490, 508
Henryk Jeleń	402
J. Jelonek	278
Jacek Jemielity	204
Jacek Jencyk	410
Lucjan Jerzykiewicz	279, 287
Paulina Jesionek	332
Teofil Jesionowski	43
M. Jewgiński	278, 258
Aneta Jezierska	475, 476
Agata Jeziorna	303
Agnieszka Jędrych	333, 489
Piotr Jędrzejczak	243
Marta Jędrzejczyk	218
Hanna Jędrzejewska	56
Katarzyna Jędrzejowska	134
Damian Jędrzejowski	156, 172, 650
Ajit K. Jha	79, 98
Grzegorz S. Jodłowski	431
Łukasz John	568
P. Józwiak	497
Paulina Jurek	56
Karolina Jurkiewicz	332, 501
Ewelina Jurowiec	236
Anna Jurowska	155, 195
Katarzyna Kaczmarek	458, 463, 520
Małgorzata M. Kaczmarek	184
Małgorzata Kaczmarek	349, 417
Sławomir Kaczmarek	492, 562, 563, 570
Aneta Kaczor	364
Zofia Kaczorowska	667
Anna Kajetanowicz	65, 71
Marcin Kałek	79, 98
Ewa Kamińska	332, 501
Kamil Kamiński	332, 501
Radosław Kamiński	174, 346, 699, 702
Klaudia Kaniewska	594, 611
Kinga Kaniewska-Laskowska	126, 652
Maciej Kapkowski	436
Franciszek Kapła	251
Joanna Karasiewicz	339, 340
Jakub Karasiński	371, 437, 438
Marcin Karbarz	594, 611
Bester Karol	115
Anna Karólkowska	609, 610
Katarzyna Kasperowicz-Frankowska	240
Milena Kasprzak	145

Ewa Kasprzycka	133	Janina Kopyra*	337
Marta Kasprzyk	657	Dorota Kopyto	180
Wiktor Kasprzyk	403, 558	Kamil Korasiak	644
Piotr Kaszyński	101	Marian Kordas	74, 249, 338, 366
Anna Kawka	107	A. Kordek	168, 197
Agata Kawulok	215	Ekaterina Koren	626
Krzysztof Kazmierczuk	434	Agnieszka Kornas	143
Marcin Kaźmierczak	467	Steindel Kornelia	207
Sławomir Kaźmierski	229	Tatiana Korona	478
Paula Kemnitz	661	Izabela Korona-Główniak	286
Alexander Kempf	601	Henryk Koroniak	261, 477
Mateusz Kempinski	673	Katarzyna Koroniak-Szejn	261
Saiful Islam Khan	690	Ewa Korzeniewska	389, 409
Konrad Kieca	159	Neli Koseva	526
Damian Kielkiewicz	498, 552	Agnieszka Kosinska	255
Łukasz Kiełtyka	187	Marek Kosmulski	298
Dawid Kiesiewicz	548, 549, 553, 554	Przemysław Kosobucki	381, 413
Anna M. Kietrys	208	Bartłomiej Kost	484
Agnieszka Kiliszek	665	B. Kost	497
Vasyl Kinzhybalo	334	Amelia Kostecka	236
Ignacy Kitowski	385	Marianna Kostina-Bednarz	664
Beata Kizior	475	Justyna Kostrzewa	669
Agnieszka Klama-Baryła	525	Robert Kosydar	143
Mateusz Klarek	91	Kamila Koszelska	624
Daniel Klich	385	Paweł Kościelniak	372
Tomasz Klimczuk	182, 597	Anna Kościk	225
A. Klimek	603	Mirosława Kot	423
Tobias Klöffel	466	A. Kotarba	125
Adam Kloskowski	452	Jakub Kotecki	557
Wiktoria Kluba	551	Michał Kotkowiak	145
Tomasz Kluczek	335	Aleš Kovařík	284
Jakub Kluk	649	Gabriela Kowacz	156, 172, 650
Jacek Kłos	581	Agnieszka Kowalczyk	525, 526
Anna Kmieciak	105, 106, 406, 407	Karolina Kowalczyk	529
Klaudia Kmieciak	219	Klaudia Kowalczyk	233, 276
Łucja Knopik	80	Rafał Kowalczyk	70
Marcin Kobielusz	136	Mateusz Kowalik	157
Jędrzej Kobylarczyk	134	Patrycja Kowalik	122, 503
Jolanta Kochana	577, 622	Paweł Kowalik	191
Hanna Koenig	107	Daria Kowalkowska-Zedler	173
Mateusz Kogut	447	Natalia Kowalska	239, 274, 313
Tilman Köhler	685	Agata Kowalska	317
Anna Kolanowska	463, 470	Natalia Kowalska	342
Beata Kolesińska	72, 90, 116, 211, 243, 244	K. Kowalska	464, 471
Joanna Kolniak-Ostek	257	Agata Kowalska	507
Marcin Kołaczkowski	686	Natalia Kowalska	527
Anna Kołbus	307, 336	Jolanta Kowalska-Kuś	164, 416, 427
Dominik Kołodziejek	214, 248, 495	Katarzyna Kowalska-Szojda	215, 263
Renata Kołodziejska	254, 255	Jakub Kowalski	313
Anna Komasa	324, 325	Ireneusz Kownacki	222
Maciej Konopacki	74, 268, 269, 366	Katarzyna Kozak	350
Joanna Konopka	224, 242	Joanna Kozak	577
Kaludia Końska	416	Maciej Kozak	689, 699
Filip Koper	403, 558	Mikołaj Kozak	580
Bartosz Kopka	484	Mariusz Kozakiewicz	255
B. Kopka	497	Grzegorz Kozera	255
Marek Koprowski	80	Magdalena Koziół	190

Violetta Kozik	215, 263	Kornelia Kurtok	97
Dominika Kozon-Markiewicz	271, 495	Izabela Kurzydym	348, 460
Sara Kozub	469	Alla Kustovska	359
Anna Kozub-Pędrak	384, 387, 399, 400	Piotr Kuśtrowski	574
Hanna Kóčka-Krenz	38	Karolina Kwaczyński	607
Dominika Kófeczko	539	Dominika Kwandrans	215
Maciej Krajewski	536, 602, 656, 659	M. Kwaśnik	275
Stefan Krakowiak	682	Magdalena Kwiatkowska	253
Agata Krasuska	498, 552	Jan Kwiatkowski	661
Joanna Krawczyk	339, 340	Hubert Kwiatkowski	682
Tomasz Krawczyk	113, 528	Agnieszka Kyzioł	181
Alan Kreft	433	Stanisław Lamperski	581
Dorota Kręgiel	90	Taoufik Lamrani	501
Ewelina Krogulec	214	Daria Larowska-Zarych	324, 325
Stanisław Krompiec	62, 85, 97, 109	Władysław Lasoń	223
Julia Król	536	Elwira Lasoń	252
Maria Królak	232	Władysław Lasoń	305
Marta Królikowska	455	R. Latajka	258, 278
Marek Królikowski	446	Łukasz Lechowicz	253
Adam Krówczyński	346	Janina Legendziewicz	133
T. Kruczyńsk	139	Piotr Legutko	153
Tomasz Kruk	341, 504	Nikola Lenar	392, 421
Witold Krumplewski	414	Andrzej Leniart	623
A. Krupa	497	Marta Leoniuk	604
Andżelika Krupińska	569	Adam Lesner	205
Jakub Kruszynski	502	Katarzyna Leszczyńska-Sejda	180
Kinga Krużel	305	Monika Leśkiewicz	223, 305
Michał Kryjewski	145	Aleksandra Leśniewska	259
Ewa Krystkowiak	237	A. Leśniewska	260
Marek Krzemiński	105, 106	Gianluca Levi	702
Alicja Krzyszowska	356	Anna Lewandowska-Andrałojć	320, 668, 694
Grzegorz Krzyżko	635	Wiktor Lewandowski	232, 236, 239, 251, 274, 304, 313, 321, 323, 333, 335 342, 482, 489, 523, 527, 531, 567
Maciej Krzywiecki	306	Janusz Lewiński	124
Monika Krzyżostan	358	Jinjin Li	574
Jerzy Kubacki	525	Michał Liberka	192, 660
Aldona Kubala-Kukuś	437, 438	Aleksandra Lindner	320, 668
Adam Kubas	451	Marcin Lindner	61
Maciej Kubicki	161, 670, 683	Aneta Lipa	133
Jacek Kubicki	699, 702	Paulina Lipińska	324
K. Kubiński	275	Jacek Lipkowski	583
Martyna Kubis	677	Natalia Lisiak	270
Łukasz Kucharski	268, 269	Anna Lisowska-Oleksiak	616
Krzysztof Kuciński	73	Kaizheng Liu	208
Krzysztof Kuczera	448	Yingxin Liu	502
Jacek Kujawski	145	Agnieszka Lizak	568
Maksymilian Kukuć	521	Magdalena Lofek	655
Mercedes Kukułka	445, 472	M. Lorenc	700
Julia Kulczyńska	181	Grzegorz Lota	692
Paweł J. Kulesza	573, 587, 595	Katarzyna Lota	692
Joanna Kulesza	597	Elżbieta Luboch	148
Beata Kultys	380, 412	Magdalena M. Lubowicz	111
Karol Kułacz	150, 348	Jeannette Jacqueline Lucejko	550
Joanna Kuncewicz	136	Wojciech Łabędź	439
Daria Kupczyk	234, 276	Jakub Łagiewka	505
Natalia Kurinna	359		
A. Kurowska	275		
Paulina Kurowska	334		

Marcin Łapiński	597	Lena Marciniak	114
Mieczysław Łapkowski	483, 612, 615	Bronisław Marciniak	290, 308, 320
Piotr Łaski	702	Agnieszka Marcinkowska	534, 535, 556, 557
Natalia Ławniczak	516	Monika Marcinkowska	686
Paweł Ławniczak	680	Łukasz Marcinkowski	452
Sylwia Łazarek	240	Kamil Marcisz	594, 611
Angelika Łepek	391	Mariusz Marć	375, 428
Bogusława Łęska	419	Paulina H. Marek-Urban	69
Anna Łętocha	672	Adam Margas	230
Rafał Łopucki	385	A. Margas	245
Natalia Łopuszyńska	504	C. Mariette	700
Natalia Łukasik	597	Zuzanna Markiewicz	535
Marcin Łukaszewicz	330	Valerii Marmysh	171, 651
Agnieszka Łupicka-Słowik	205	Antonio Martín-Esteban	375
Renata Łyszczek	183	J. Martínez-Triguero	197
Marzena Mach	291	Tobiasz Martyka	177
Konopacki Maciej	249	A. Martyna	275
Hieronim Maciejewski	519, 520	Marta Marzec	344
Filip Maciejowski	273	Paulina Marzec	384
Wojciech Macyk	136	Agata Masarczyk	95
Maria Madej	577, 622	Dawid Masełko	145
Wądrzyk Magdalena	207	M. Masłyk	275
Sylwia Magdziarz	211	Sławomir Maślanka	405, 430
Marta Magnucka	432	Martyna Mateja-Pluta	665
Michał Magott	130	Dariusz Matoga	156, 171, 172, 647, 650, 651
Camilla Maiani	629	Katarzyna Matras-Postołek	533, 565, 649, 695
Dominik Maj	655	Marek Matussek	97
Mariusz Majchrzak	510, 511	Roman Matyášek	284
Michał Majchrzycki	262	Krzysztof Matyjaszewski	40
Paweł Majewski	321, 518, 531, 536	Michał Mazur	178
Paweł W. Majewski	537, 538	Magdalena Mazurek-Budzyńska	545
Cezary Makarewicz	500	Olga Mazuryk	179, 196
Katsiaryna Makouskaya	564	Anne McGrogan	57
Joanna Makowska	225	Mária Mečiarová	99
Mariusz Makowski	151, 157	Rugmani Meenambal	504
Wacław Makowski	299, 639	Elżbieta Megiel	264
Mariusz Makowski	663	Barbara Mendrek	525, 526
Krzysztof Maksymiuk	588	Aleksandra Mermela	64
Anna Malankowska	182	Beata Messyasz	419
Joanna Malarz	180	Bernd Meyer	466
Katarzyna Malarz	226, 487	Małgorzata Miastkowska	213, 487, 672
Jan Malczak	535	Artur Michalak	445, 472
Leszek M. Malec	456	Alicja Michalczyk	672
Dagmara Malina	487	Mariusz Michalczyk	450
Benita Malinowska	354	Agata Michalska	588
Magdalena Anna Malinowska	379	Kamila Michalska	180, 191
Maciej Malinowski	76, 246, 454	Sławomir Michałkiewicz	127, 149, 618, 619, 620
Maura Malińska	347	Ola Michałkiewicz	693
Bartosz Maliszewski	86	Łukasz Michnik	133
Katarzyna Malorna	644	Piotr Michorczyk	142
Oscar L. Malta	133	Krzysztof Miecznikowski	572
Mateusz Malus	566	Magdalena Mielczarek-Puta	218
Magdalena Małecka	285	Katarzyna Mielech-Łukasiewicz	604
Karol Małota	226	Jolanta Mierzejewska	312
R. Mandal	700	Angelika Mieszczanin	85, 675
Martyna Mańka	661	Agustin Mihi	323
Agnieszka Maranda-Niedbała	302, 343	Paulina Miklaszewska	148, 667

Alicja Mikłas	456, 459, 474	Marta Niemiec	316
Dagmara Milewska	699	Piotr Niemiec	131, 453
Angel Millán	141	Kostiantyn Nikiforow	182
Chris J. Milne	697	Hanna Nikolaichuk	399, 400
Alona Mintianska	238	Wojciech Nitek	364, 365
Barbara Mirosław	120, 275	Agnieszka Nosal-Wiercińska	617
Yogendra Kumar Mishra	95	Marcin Nowacki	671
Paweł Misiak	86	Jacek Nowaczyk	406, 408
Kornelia Misiotek	517	Andrzej P. Nowak	574, 600, 601
Paweł Miśkowiec	423	Anna Nowak	74, 249, 268, 269, 366
Violeta Mitova	526	Damian Nowak	461
Jakub Mitrzak	76	Ewelina Nowak	259, 260
Katarzyna Mituła	58	Iwona Nowak	693
Katarzyna Mituła-Chmielowiec	522	Izabela Nowak	41, 309, 344, 358
Stanisław Mleko	296	Jan Nowak	265
Kinga Mlekodaj	143	Joanna Nowak	678
Jacek Młynarski	67	Przemysław Nowak	303
Wiktoria Moćko	253	Rafał Nowak	693
Andrzej Molski	327	Wiktoria Nowakowska	251
Debashis Mondal	56	Robert Nowakowski	132, 302, 343
Dorota Monikowska	598, 599	Daria Nowicka	683
Mohsen Monirialamdari	119	Paulina Nowicka	157
Veronica Montes-Garcia	575	Piotr Nowicki	311, 359, 516
Barbara Mordyl	686	Waldemar Nowicki	184, 680
Robert Moszyński	590	Weronika Nowicka	502
Monika Motak	146, 163	Krystyna Nowińska	164, 416, 427
Radosław Motyka	94, 95, 96, 306	Aleksandra Nyga	345
Olena Mozgova	132	Marek Ochowiak	569
Patryk Mroczo	94, 96	Joanna Odrobińska-Baliś	305
Karina Mroczyńska	68	Shin-ichi Ohkoshi	316, 524, 700
Anna Mrozek	180, 191	Weronika Olczyk	87
Anna Mrozek-Wilczkiewicz	487	Andrzej Olech	386
Aleksandra A. Mroziewicz	591, 608	Zofia Olech	422, 423
Lucyna Mrówczyńska	461	W. Olejniczak	441
Radosław Mrówczyński	210, 673, 674	Klaudia Olenderczyk	161
M. Msanif	258	Weronika Oleszczuk	319
Jacek Mularski	653	Natalia Oleszko-Torbus	525, 526
Kacper Muras	613, 670	Maria Alaide de Oliveira	597
Beth Murray	57	Laura Olszewska	428
Julia Murza	679	T. Olszewski	278
Monika Musiał	444	Marcin Opałło	592
Ewelina Musielak	669	Anna Ordyszewska	652
Marcin Musielak	383, 415	Marek Orlik	589
Robert Musioł	226, 653	Maria Ormian	679
Tadeusz Muzioł	134, 165	Luiza Orszulak	501
Anna Muzykiewicz-Szymańska	268, 269	Joanna Ortyl	506, 553, 554
Sergiusz Napierała	654, 670	Bartosz Orwat	222
Justyna Nasalska	133	Joanna Orzeł	430
Dawid Nastula	94, 95	Paula Ossowicz-Rupniewska	74, 249, 268, 269, 366
Jacek Nawrocki	426	Tadeusz Ossowski	391, 625
Tomasz Nazim	393	Agnieszka Ostasz	183
H. Negi	603	Iwona Ostolska	359, 360
Albano N. Carneiro Neto	133	Stanisław Ostrowski	76
Paweł Niedziałkowski	690	Klaudia Osuch	626
Leszek Niedzicki	657	Maria Oszajca	152, 159, 177
Grzegorz Niedzielski	134	Krzysztof Owsianik	80
Przemysław Niedzielski	420	Natalia Pachura	227

Jan Paczesny	289	Adam Marek Pieczonka	102
Beata Paczosa-Bator	392, 421	Mattia Pierpaoli	391
Kamil Paduszyński	473	Michał Pierzchała	495
Victoria Paientko	359	Krystian Piesik	381
Małgorzata Pająk	598, 599	Piotr Pieta	132
Anna Pajor-Świerzy	350	Mariusz Pietrowski	676
N. Pakkang	603	Anna Pietrzak	303
Dawid Pakulski	575	Ewa Pietrzak	89
Arkadiusz Palmowski	180	Mariusz Pietrzak	181
Zuzanna Paluch	266	Michał Pietrzak	137
Dorota Paluch	542, 543	Robert Pietrzak	492, 540, 541, 542, ... 543, 560, 562, 563
Katarzyna Pałka	266	Piotr Pietrzyk	147, 178
Piotr Pander	345	Weronika Pietrzyk	271
Rafał Panek	532	Maciej Pilch	548, 549, 553, 554
Radosław Pankiewicz	419	Zbigniew S. Piskula	184, 680
Miłosz Papierski	665	Agnieszka Pladzyk	158, 173
Abhishek Pareek	98	Damian Plażuk	63
Daniele Parisi	502	Andrzej Plichta	521
Paweł Grzegorz Parzuchowski	545	Sandra Pluczyk-Małek	612
Sylvia Parzyszek	304	Klaudia Pluta	487
Farhan Ahmad Pasha	502	Łukasz Płachta	291
E. Pastor	700	Małgorzata Płachta	580
Kacper Paszczyk	346	Grażyna Płaza	525
Karolina Paszek	261	Anita Płazińska	233, 276
Monika Paszkiewicz	391	Wojciech Płaziński	234
Violetta Patroniak	661, 683	Joanna Płonka	664
Kasperkiewicz Paulina	207	Marta E. Płońska-Brzezińska	488
Damian Pawelski	488	Kacper Pobłocki	174
A. Pawlaczyk	374, 441	Aneta Pobudkowska-Mirecka	454
A. Pawlak	497	Damian Pociecha	302, 489
Alicja Natalia Pawlak	617	Robert Podgajny	134, 165
Marta Pawlak	175	Kinga Podgórnai	348
Mateusz Pawlak	333, 523, 567	Beata Podkościelna	292, 357, 480, 509
Miłosz Pawlicki	59	Aleksandra Podlaska	119
Justyna Pawlik	554	Katarzyna Pokajewicz	419
Pola Pawlikowska	537	Julia Pokigo	252
Piotr Pawluć	117	Patrycja Pokora-Sobczak	81
Hanna Pawluk	254, 255	Justyna Polaczek	152
Mateusz Pawluk	254, 255	Jarosław Polański	436
Aleksandra Pawłowicz	221	Zuzanna Poleska-Muchlado	691
Barbara Pawłowska	395, 396, 397, 398	Anna Poliwoda	378
Małgorzata Pawłowska	344	Izabela Polowczyk	297
Aleksandra Pawska	145	Radosław Pomećko	166
Maciej Pazera	130	Dominika Pomikło	110
Paulina Pąchalska	128	Ł. Ponikiewski	139
Paulina Pecyna	259, 260	Łukasz Ponikiewski	158, 173
Francisco Pena-Pereira	375	Stanisław Popiel	466
Haijun Peng	575	Tomasz Pospieszny	107, 631
Salvador Pérez-Huertas	296	Karol Postrożny	100
Agata Petrycka	179	Mykhaylo A. Potopnyk	100, 77
Martyna Pęczek	347	Marek J. Potrzebowski	229
Tomasz Pędziński	58, 308, 494	Filip Powąła	321
Aleksandra Piątkowska	551	Emilia Powąłka	606
Robert Piech	392, 421	Faustyna Poznań	541
Justyna Piechocka	382	Łukasz Półtorak	578, 606, 607, 614
Karolina Piecyk	217	Magdalena Procner	223, 305
Adam Pieczonka	112, 114		

Adam Proń	122, 302, 343, 503
Justyna Proszek	649, 695
Wiesław Próchniak	180, 191
Brunon Pruski	477
Grzegorz Przesławski	556, 557
Marta Prześniak-Welenc	574
Anna Przybylska	256
Agnieszka Przybylska	519, 520
Piotr Przybylski	259, 260, 280
Anna K. Przybył	237, 238
Monika Przybysz	233, 234, 267, 276
Artur Przydacz	78, 82, 84, 87
Mateusz Psurski	116
Agata Pucek-Kaczmarek	310
Barbara Pucelik	241
Przemysław Puła	536, 538
Paulina Putko	434
Krzysztof Pyrc	205
Krystian Pyta	259, 260, 280
Krystian Pyta	
Jozsef Rabai	81
Janusz Rachoń	83
Michał Rachwałski	102, 112
Adrian Racki	473
Monika Radosińska	103
Paulina Radzka	250
Zbigniew Rafiński	68, 103
Adam A. Rajkiewicz	79
Cyril Rajnák	135
Rafał Rakoczy	74, 249, 268, 269, 338, 366, 555
Magdalena Rapp	91, 118, 219, 662
Izabela Ratajczak	559
Anuj Rathi	132
Shumaila Razzaque	592
Mateusz Reczyński	130
Magdalena Regulska	223, 305
Paweł Repetowski	241, 247, 288
Joanna Reszko-Zygmunt	438
F. Rey	197
Tomasz Rębiś	145
Ralf Riedel	601
Jakub Robaszkiewicz	117
Daria Roda	574, 597
Agata Rodak	579, 692
Paweł Rodziewicz	466
Sylvia Rodziewicz-Motowidło	199
Klaudia Rogala	657
O. Rogala	193, 197
Patrycja Rogala	127, 149
Anna Rokicińska	574
Krzysztof Romaniuk	110
Maja Romanowska	188
Anita Romanowska	205
Jan Romański	611
Sylvia Ronka	486, 544
Mariusz Rosa	76
Magdalena Rost-Roszkowska	226
Joanna Roszczyk	224
Piotr Roszkowski	108
Martyna Roszowska-Jarosz	53
Marek Rotko	153, 154, 170, 176
Magdalena Rowińska-Żyrek	227, 402
Artur Rozanski	502
Mateusz Rozmyślak	178
Maria Różga	472
Ewa Różycka-Sokołowska	80
Błażej Rubiś	270
S. Ruchaud	275
Konrad Rudnicki	606, 614
Agnieszka Ruppert	138
Anna Ruszczyńska	437, 438
Piotr Ruszkowski	259
P. Ruszkowski	260
Małgorzata Rutkowska	428
Iwona A. Rutkowska	573, 595
Dorota Rutkowska-Zbik	131, 143, 159, 453, 478
Patrycja Rybak	670
Renata Rybakiewicz-Sekita	343
Katarzyna Rybicka-Jasińska	75
Iwona Rykowska	414, 693
Jacek Ryl	579, 690, 691, 692
Michał Ryndak	156
Joanna Ryszkowska	545
Jan Rzepiela	187, 524
Monika Rzonsowska	58, 167
Ewa Sabura	498, 547, 552, 644
Małgorzata Sadczuk	120, 275
Abhishek Sahoo	101
Bogdan Samo Jeden	146, 163
Katarzyna Samson	143
Erik Sandybaev	360
Paulina Sapuła	487
Olha Sarahman	623
Magdalena Saramok	146
Sudeep Sarkar	79
Somayyeh Sarvi-Beigbaghlou	98
Mirosław Sawczak	690
Karolina Schabowicz	116
Steve Scheiner	450
Wojciech Schilf	259, 260, 280
Fritz Scholz	584
Katharina Schröder	675
Ilona Scudło	644
Victor Sebastian	181
Radovan Šebesta	99
Ewa Sell-Kubiak	324
Maciej Serda	226, 383, 415
Artur Seweryn	330
Sławomir Sęk	627
Urszula Sibik	423
Barbara Sieklucka	660
Gabriela Siemiaszko	488
Marcin Sieńczyk	205, 273
Lesław Sieroń	81

Alicja Sieroszewska	240	Katarzyna Starzak	506
Elżbieta Sikora	672	Magdalena Stasiuk	663
Marek Sikorski	318	Agata Staszak	89
Hemant Kumar Singh	101	K. Stawicka	160
Tomasz Siodła	91	Artur R. Stefankiewicz	185, 342
Anna Sip	559	Izabela Stefanowicz-Pieta	132
Saruti Sirimatayanant	666	Kinga Stefanowska-Kątna	66
Rafał Sitko	383, 415	Paweł Stelmachowski	125, 140, 655, 694
Anna Sitkowska	525	Monika Sternal	194
Tomasz Siudyga	436	Grażyna Stochel	44, 152, 159, 177, 179, 196
Katarzyna Siuzdak	690	Patryk Stohnij	117
Anna Skarżyńska	128	Zbigniew Stojek	594, 611
Stepan Sklenak	143	Małgorzata Stolarczuk	514
Michał Skonieczny	455	Mateusz Stolarczyk	422
Agata Skorupa	618, 619, 620	Dawid Stolec	50
Sandra Skorupska	76	Marta Struga	218
Grzegorz Skowierzak	391	Monika Strumowska	233
Maja Skrobek	114	Michał Struzik	658
Anna Skrzyńska	78	Filip Struzik	71
Anna Skrzyńska	82, 84, 87	Edyta Strzelec	235, 431
Tomasz Skrzypczak	118	Joanna Strzelec	688
N. Skrzypczak	260	Michał Strzelec	438
Sławomira Skrzypek	623, 624	Renata Studzińska	233, 234, 254, 256, 267, 276
Magdalena Skunik-Nuckowska	591, 608	Monika Sturmowska	267
Ewa Skwarek	293, 360, 517	Katarzyna Suder	50
Paulina Skwarek	517	Michał Sulik	202, 218
Aneta Słodeka	496	Agata Sumara	384, 387
Magdalena Słojewska	687	S. Suzuki	603
Monika Słomka	521	Ľubomír Švorc	623
Grzegorz Słowik	125, 153, 154, 170, 176	Małgorzata Swadźba-Kwaśny	57
Sylvia Smarzewska	624	Natalia Sychevska	558
Bartosz Smereczyński	277	Anna Synak	507
Ewelina Smolarz	259, 260	Karina Synowiec	468
Małgorzata Smoliło-Utrata	143, 197	Karolina Syrek	580
Agata Smułka	625	Agnieszka Sysło	558
Julia Sobalska	162	Adrian Sytniczuk	71
Kamila Sobańska	147, 178	Maria Szafran	184, 680
Karolina Sobczak	606, 614	Grażyna Szafranec-Gorol	493
Ryszard Sobierajski	699	Katarzyna Szafrańska	686
Karolina Socha	94, 95, 96, 306	Klaudia Szarszoń	216
Tomasz Sokolnicki	66	Maksymilian Szatko	469
Aneta Sokół	388	Grzegorz Szczepaniak	313
Karolina Solska	591	Krzysztof Szczepanowicz	223, 305, 341, 350, 504
Agnieszka Sołtys	418	Kacper Szczepański	79
Apoorva Soni	272	Małgorzata Szczesio	286
Jacek G. Sośnicki	104, 111	Aleksandra Szcześ	319
Anna Souri	182	Katarzyna Szcześniak	535, 556, 557
Gabriella Spengler	364	Marta Szczęch	223, 504
Kaja Spilarewicz	136	Szymon Szczęsny	534
Judit E. Šponer	284	Emil Szepiński	452
Monika Srebro-Hooper	134	Dorota Szepke	321, 323, 523, 531
Anna Stachniuk	384, 385, 387, 399	Grzegorz Szewczyk	226
Kamil Stachurski	504	Janusz Szklarzewicz	155, 194, 195
Klaudia Stando	389	Katarzyna Szkoda	180, 191
Natalia Stanek-Wandzel	330, 331, 356	Mariusz Szkoda	574, 596, 597, 600, 601, 616
Krzysztof Staninski	184, 349, 417	Katarzyna Szkudlarek	661
Klára Stankovianska	99	Aleksandra Szlachetka	214

Edward Szlyk	105, 106, 406, 407, 408
Robert Szoszkiewicz	448
Wojciech Szot	514
Wojciech Szot	566
Beata Szreniawa	565
Karolina Szturgulewska	690
Magdalena Szubka	226
Monika Szukowska	210
Agnieszka Szumna	56
Piotr Szustakiewicz	321, 531
Konrad Szustakiewicz	547
Maja Szuwalska	105, 407, 408
Anna Szwajca	550, 551
Róża Szweda	203, 462, 469, 530, 568
Aleksandra Szydłowska-Czerniak	407
Lilianna Szyk-Warszyńska	504
Jakub Szyling	66
Olga Szymaniec	607
Julia Szymańska	112
Joanna Szymańska	556
Aleksandra Szymczyk	263
Katarzyna Szymczyk	351, 352, 362, 363
Joanna Szymkowiak	58, 494, 515
Alicja Szymaska-Szymanik	565
M.I. Szynkowska-Jóźwik	374, 441
Piotr Ścigalski	413
Katarzyna Ślepokura	186, 284, 334
Karolina Śliwa	257
Michał Śliwa	143
Paweł Śliwa	257
Agnieszka Śliwińska	454
Anna Ślusarczyk	216
Maciej Śmiechowski	452
Adam Świątek	448
Hanna Świątek	597
Agata Świątkowska	221
Agnieszka Świdarska-Mocek	300, 353
Michał Świdarski	624
Aleksandra Świerkula	580
Joanna Świetlik	390, 426, 432
Eliza Świętczak	102
Paweł Świt	405, 430
Taymaz Tabari	136
Dominika Tabor	134
Edyta Tabor	143
Oliwia Tadko	242
Agnieszka Tafelska-Kaczmarek	254
Maryia Tamashuk	144
Kehao Tao	574
Karolina A. Tarach	162, 168, 169, 193, 197, 427, 488
Arkadiusz Taras	689
Bogdan Tarasiuk	292, 357, 509
Magdalena Tarnacka	501
Adam Stefan Taszner	88
Waldemar Tejchman	365
Natalia Tereba	165
Konrad Terpiłowski	296, 354
Artur P. Terzyk	488
Beata Tim	355
Aleksandra Tober	692
Marek Tobiszewski	375
Marta Tokarska	512, 513
Renata Tokarz-Sobieraj	131, 453
Hiroko Tokoro	524, 700
Magdalena Tomaka	331, 356, 644
Wiktoria Tomal	506
A. Tomaszewska	497
Milena Tomaszewska	622
Jolanta Tomaszewska-Gras	399, 400
Dorota Tomczak	556, 559
Ewelina Tomczyk	489
Ireneusz Tomczyk	98
Marta Tomczyńska-Mleko	296
Róża Tomikowska	569
Andrzej Tomikowski	569
Rafał Tomikowski	569
Aleksandra Topolska	78, 82
Karolina Torzyk	205
Jakub Tracz	137
M. Trejda	160
Nazar Trotsko	120
Viktor A. Trush	133
Konrad Trzeciński	574, 596, 600, 601
Anna M. Trzeciak	128
Katarzyna Trzeciak	229
Bartosz Trzewik	643
E. Trzop	700
Alicja Trzpil	384, 387, 400
Andrzej Tupys	371, 438
Sylwia Turczyniak-Surdacka	153
Aleksandra Turczyńska	180
Olena Tynkevych	162
Tomasz Uchacz	307, 336, 529
Y. Uraki	603
Teresa Urban	359
Małgorzata Urbaniak	500
Anna Urbisz	226
Daniela Valensin	216
Cataldo Valentini	575
Naisargi Varma	318
Vita Vedmedenko	359
Renske M. van der Veen	701
David Virieux	91
Vivek Vivek	80
Mikhail A. Vorotyntsev	585
Romana Vrzoňová	272
Paweł Wagner	612
Ewa Wagner-Wysiecka	148, 166, 667
Anna Walczak	185
A. Walczyk	168, 169
Adrian Walkowiak	178
Jędrzej Walkowiak	66
Justyna Walkowiak-Kulikowska	564
Mikołaj Walter	83

Łukasz Waluda	403	Wojciech Wojnowski	375
Wojciech Wałach	525, 526	Tomasz Wojnowski	652
Monika Wałęsa-Chorab	613, 654, 670, 671	Jakub Wojtasik	255
Junhao Wang	144, 316, 524	A. Wojtaszek	374
Zhilong Wang	574	Kamil Wojtkowiak	476
Aimen Waqar	592	P. Woliński	275
Dorota Warmińska	452	Joanna Wolska	178, 410
Marta Warszzyńska	241, 247, 288	Joanna M. Wolska	481
Piotr Warszzyński	223, 504	Łukasz Wolski	147, 178, 410, 426
Martyna Warzańska	674	Robert Wolski	492, 560, 562, 563
Ewelina Warzych	324	Dominik Wołosz	499, 545
Natalia Wasiak	248	Jarosław Worsowicz	50
Tomasz Wasilewski	294, 330, 331, 356	Amadeusz Woś	220
O. Wasilek	125	Zuzanna Woźniak	232
Barbara Wawrzaszek	508	Alina Woźniak	254
Monika Wawrzakiewicz	292, 357, 509	Bartosz Woźniak	358
Jakub Wawrzyniak	673	Krzysztof Woźniak	282
Rafał Wawrzyniak	424, 425	Magdalena Woźniak	559
Agata Wawrzyńczak	309, 314, 328, 358	Michał Woźniakiewicz	643
Beata Wawrzywoda	438	Grzegorz Wójcik	485
Betina Wąsik	528	Marta Wójcik	250
Joanna Wątył	216	Michał Wójcik	333, 489
Angelika Wcisło	185	Patrycja Wróbel	551
Anna Wcisło	301, 317, 507, 626	Agnieszka Wróblewska	92
Władysław Węglarz	305	Elwira K. Wróblewska	361
Władysław P. Węglarz	504	Krzysztof Wróblewski	416
Grzegorz Węgrzyk	545	Paweł Wydro	291
Dariusz Węsek	495	Monika Wypych	624
Barbara Wicher	145	Szymon Wysmułek	609, 610
Dariusz Widel	418	Magdalena Wysocka	205
Władysław Wieczorek	315	Alicja Wysocka	403
Piotr Wieczorek	378, 419, 529	P. Wysocki	441
Władysław Wieczorek	45	Marcin Wysokowski	295
Ewelina Wieczorek-Szweda	661	Alicja Wzorek	253
Miłosz Wiczór	447	Robert S. Yafele	98
Jan Wielowiński	50	Sultan Yagmur-Kabas	605
Mikołaj Więckowski	446	Willie Yang	208
Alicja Wijata	228	Lanti Yang	502
Bukowski Wiktor	115	Sarah Youngs	57
Agnieszka Z. Wilczewska	86	Tristan GA Youngs	57
Joanna Wilk	409	V.O. Yukhymchuk	533
Magdalena Winkowska-Struzik	602, 656, 658, 659	Gabriela Zabawa	558
Elżbieta Winnicka	265	Bożen Zabiegała	428
Joanna Wiśniewska	165	Michał Zabiszak	189
Małgorzata Wiśniewska	311, 359, 360	Aleksandra Zagórska	264
Kasper Witruk	462, 530	Małgorzata Zagórska	343
Katarzyna Wlazły	424	Barbara Zakrzewska	572
Sylvia Włodarczak	569	Jakub J. Zakrzewski	188, 316, 524
Patryk Włodarczyk	332	Maciej Zalas	648
Julia Woch	644	Adriana Zaleska-Medynska	182
Jacek Wojaczyński	642	Aldona Zalewska	315, 657
Michał Wojasiński	214	Joanna Zams	465
Daria Wojciechowska	689	Szczepan Zapotoczny	305, 529
Natalia Wojciechowska	79	Zuzanna Zarach	574, 601
Kamil Wojciechowski	312	Maciej Zaranek	117
Marcin Wojciechowski	437	Leszek Zaraska	580
Katarzyna Wojdat	339, 340	Magdalena Zarębska	330, 331, 356, 644

Dorota Zarzeczkańska	301, 317, 625
Mateusz Zarzeczny	323, 531
F. Zasada	125
K. Zawadziński	169, 193
Magdalena Zawadzka	612
Iwona Zawierucha	505
Zofia Zawistowska	538
Wiktoria Zawrzykraj	420
Radek Zboril	132
Magdalena Zborowska	550
Wiktoria Zdanowska	627
Krzysztof Zdybel	422
Anna Zdziennicka	351, 352, 362, 363
Justyna Zeler	141
Xiao Zhang	565
Andrzej Zieba	263
Karolina Zielińska	221
Daria Zielińska	556
Katarzyna Zielińska	528
Michał Zieliński	676
Iwona Zielonka	50
Wiktor Zierkiewicz	450, 475
Sylwia Zimosz	677, 678, 679
Sylwia Zimosza	496
Hanna Zinchenko	77
Karolina Zinkowska	485
Anetta Ziola-Frankowska	394, 404, 439, 440
M. Ziółek	160
A. Ziółkowska	139
Maria Zografaki	182
Edward Zorębski	458
Leila Zouridi	182
Karolina Zyburtowicz	268, 269
Eugeniusz Zych	141
Dawid Zych	640, 677, 678, 679, 681
Ewa Zygadło-Monikowska	687
Aleksandra Żabińska	134
Patrycja Żak	64
Daniel Żakowiecki	501
Krzysztof Żamojć	225
Edyta Żarkowska	412
Sylwia Żebrowska	604
Patrycja Żelechowska	148
Ewa Żesławska	364, 365
Zuzanna Żółtowska	248
Jakub Żubertowski	219, 662
Agnieszka Żuchowska	224, 242
Grażyna Z. Żukowska	315, 591
Kamil Żukowski	231
Olga Żurowska	445, 472
Mikołaj Żychowicz	188
Szymon Żydowski	548, 549
Wiktoria Żyła	535

66. ZJAZD NAUKOWY POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



POZNAŃ 15-20 IX 2024

Łączymy się, by rozszerzać granice poznania