

CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH PAN

SPRAWOZDANIE

Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ

w roku **2005**

Materiały

na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM PAN

w dniu 17 lutego 2006

Łódź, styczeń 2006

SPIS TREŚCI

Struktura CBMiM PAN	i
Rada Naukowa CBMiM PAN	ii
Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2004 r.	iii
Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2004 roku	iv
Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2004 roku)	v
DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA	
Wstęp	1
Finansowe podstawy działania CBMiM PAN	1
Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej	1
Działalność naukowa	1
Sieci naukowe	2
Rozwój kadry naukowej	3
Działalność dydaktyczna	4
Środowiskowe Laboratorium Analiz Polimerów i Związków Organicznych	4
Biblioteka	4
Nagrody i wyróżnienia	4
Sprawozdania z działalności naukowej:	
Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej	7
Zakład Chemii Heteroorganicznej	8
Zakład Chemii Bioorganicznej	10
Samodzielna Pracownia Polimerów Heteroorganicznych	16
Zakład Chemii Polimerów	18
Zakład Fizyki Polimerów	20
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych	22
Samodzielna Pracownia Polimerów Biomedycznych	23
REALIZACJA GRANTÓW	
Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych	25
Granty MNiI (MEiN)	27
Inne granty i zlecenia	39
SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ	
Wymiana osobowa	43
SPIS PUBLIKACJI REFERATÓW I KOMUNIKATÓW	
Spis publikacji wydrukowanych w 2005 r.	45
a. Monografie, syntezy, podręczniki	45
b. Artykuły przeglądowe	45
c. Artykuły naukowe	46
d. Referaty	55
d.1. Referaty plenarne lub sekcyjne – duże konferencje międzynarodowe oraz Zjazd PTChem	55
d.2. Pozostałe referaty na konferencjach międzynarodowych	57
d.3. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną	59
d.4. Referaty-konferencje krajowe	61
d.5. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych	62
e. Komunikaty	63
e.1. konferencje międzynarodowe	63
e.2. konferencje krajowe	64
f. Postery	66
f.1. konferencje międzynarodowe	66
f.2. konferencje krajowe	71
Hasła do encyklopedii	72
Spis publikacji przyjętych do druku w 2005 r.	73
a. Monografie, syntezy podręczniki	73
b. Artykuły przeglądowe	73
c. Artykuły naukowe	73
ZAŁ. 1. SESJA SPRAWOZDAWCZA - PROGRAM	79

Struktura CBMiM PAN

Dyrektor
Zastępca Dyrektora d/s Naukowych
Zastępca Dyrektora d/s Technicznych i Ogólnych
Główna Księgowa

prof. dr hab. Marian Mikołajczyk
prof. dr hab. Przemysław Kubisa
mgr inż. Jerzy Tomczak
mgr Grażyna Jasińska

W skład CBMiM wchodzi następujące zakłady i pracownie:

Zakład Chemii Heteroorganicznej (prof. dr hab. Marian Mikołajczyk)
Zakład Chemii Bioorganicznej (prof. dr hab. Wojciech Jacek Stec)
Samodzielna Pracownia Polimerów Heteroorganicznych (prof. dr hab. Julian Chojnowski)
Zakład Chemii Polimerów (prof. dr hab. Przemysław Kubisa)
Zakład Fizyki Polimerów (prof. dr hab. Andrzej Gałęski)
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)
Samodzielna Pracownia Polimerów Biomedycznych (prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)
Pracownia Mikroanalizy (dr Józef Kowalski)
Środowiskowe Laboratorium Analiz Polimerów i Związków Organicznych (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)

Uwaga: Występujące w tekście sprawozdania skróty ZChH, ZChB, SPPH, ZChP, ZFP, SPBS, SPPB, PM, LŚ odpowiadają kolejnym Zakładom i Pracowniom. Materiały dotyczące działalności CBMiM PAN powstały w oparciu o informacje uzyskane od Kierowników Zakładów i Pracowni.

Rada Naukowa CBMiM PAN

Skład Rady Naukowej (kadencja 2003-2006)

Przewodniczący: Prof. dr hab. Mieczysław Mąkosza - czł. rzecz. PAN (IChO PAN)

Wiceprzewodniczący: Prof. dr hab. Józef A. Mayer (MITR PŁ)

Sekretarz: Dr hab. Lucyna Woźniak (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Stanisław Bielecki (IBT PŁ)

Prof. dr hab. Marek Chmielewski - czł. koresp. PAN (IChO PAN)

Prof. dr hab. Czesław Cierniewski - czł. koresp. PAN (IFB UM)

Prof. dr hab. Julian Chojnowski (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Andrzej Duda (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Zbigniew Florjańczyk (PW)

Prof. dr hab. Henryk Galina (PRz)

Prof. dr hab. Jerzy Gębicki (MITR PŁ)

Prof. dr hab. Andrzej Gałęski (CBMiM PAN)

Doc. dr hab. Jeremiasz K. Jeszka (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Janusz Jurczak - czł. koresp. PAN (UW)

Doc. dr hab. Piotr Kielbasiński (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Henryk Kozłowski (UWr)

Prof. dr Marian Kryszewski - czł. rzecz. PAN

Prof. dr hab. Przemysław Kubisa (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Cyryl L. Latos-Grażyński (UWr)

Prof. dr hab. Andrzej Legocki - czł. rzecz. PAN (IChB PAN)

Prof. dr hab. Janusz Lipkowski - czł. koresp. PAN (IChF PAN)

Prof. dr hab. Bogdan Marciniec - czł. koresp. PAN (UAM)

Prof. dr hab. Wojciech Markiewicz (IChB PAN)

Prof. dr Jan Michalski - czł. rzecz. PAN

Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk - czł. rzecz. PAN (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Grzegorz M. Młostoń (UŁ)

Doc. dr hab. Barbara Nawrot (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Maria Nowakowska (UJ)

Prof. dr hab. Stanisław Penczek - czł. koresp. PAN (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Marek Potrzebowski (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Włodzimierz Stańczyk (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Wojciech J. Stec - czł. koresp. PAN (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Juliusz Sworakowski (PWr)

Prof. dr hab. Wiesław Wojnowski (PG)

Prof. dr hab. Aleksander Wróbel (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Andrzej Ziabicki (IPPT PAN)

Dr Piotr Guga (CBMiM PAN)

Dr Wanda H. Midura (CBMiM PAN)

Dr Maria Zabłocka (CBMiM PAN)

Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2005 r.

Biomacromolecules (*S. Penczek*)
Central European Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk, S. Penczek*)
ChemBioChem, European Journal of Structural Biology (*W. J. Stec*)
Chemical Vapor Deposition (*A. M. Wróbel*)
Chemistry Letters (*M. Mikołajczyk, S. Penczek*)
Composite Interfaces (*M. Kryszewski*)
Current Organic Chemistry (*S. Penczek - Guest Editor for Polymer Chemistry*)
European Journal of Organic Chemistry (*W. J. Stec*)
e-Polymers (*S. Penczek – Współredaktor Naczelny, S. Słomkowski*)
Heteroatom Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
International Journal of Polymer Analysis and Characterization (*A. Gałęski*)
International Journal of Polymeric Materials (*M. Kryszewski*)
Journal of Applied Polymer Sciences (*A. Gałęski*)
Journal of Bioactive Polymers (*S. Penczek*)
Journal of Inorganic and Organometallic Polymers (*J. Chojnowski*)
Journal of Macromolecular Sciences (*S. Penczek*)
Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites (*A. Gałęski*)
Journal of Polymer Sci. (*S. Penczek*)
Journal of Wide Bandgap Materials (*A.M. Wróbel*)
Macromolecular Bioscience (*S. Słomkowski*)
Macromolecular Reports (*S. Penczek*)
Oligonucleotides (*M. Koziółkiewicz, W.J. Stec*)
Plasma Processes and Polymers (*A.M. Wróbel*)
Polimery (*A. Duda, S. Penczek – Przewodniczący Rady Redakcyjnej*)
Polish Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
Polymeric Materials (*M. Kryszewski*)
Polymer International (*S. Penczek*)
Polymers for Advanced Technologies (*M. Kryszewski*)
Progress in Polymer Sci. (*S. Penczek*)
Recycling Review (*A. Gałęski*)
Wiadomości Chemiczne (*S. Słomkowski*)

Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2005 roku

- Włodzimierz Stańczyk, 2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka 2005 (8-10 sierpnia 2005)
- Marek Cypryk, 2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka 2005 (8-10 sierpnia 2005)
- Andrzej Gałęski, Joint meeting: 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers; Materials Design, Performance and Problem Solving, May 9-12, 2005, Bruges, Belgium
- Andrzej Gałęski, VI International Conference "ADVANCES IN PLASTICS TECHNOLOGY - APT'05" Katowice, 15 - 17 listopada 2005 r.
- Andrzej Gałęski, XVII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów” Wrocław-Kudowa, 12-15 września 2005 r.
- Stanisław Słomkowski, Polymers in Nanoscience and Nanotechnology (EUPOC), Włochy
- Stanisław Słomkowski, European Polymer Congress, Rosja
- Stanisław Słomkowski, European School on Nanosciences and Nanotechnologies, Francja
- Stanisław Słomkowski, EPF Workshop, Francja
- Stanisław Słomkowski, European Materials Research Society Fall Meeting, Polska
- Stanisław Słomkowski, Workshop on Biomaterials, Polska
- Stanisław Słomkowski, Seminarium Sieci Naukowej Polimery (bio)degradowane z odnawialnych surowców
- Marek Potrzebowski, Elżbieta Tadeusiak, Szkoła Spektroskopii NMR – maj 2005
- Piotr Kielbasiński, Komitet Naukowy „Biotrans”, July 3-8, 2005, Delft
- Józef Drabowicz, IV International Symposium on Selected Problems of Acyclic and Cyclic Heteroatom Compounds, November 25, 2005, Częstochowa, Polska
- Marian Mikołajczyk, IXth International Conference of the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-10), 2007, Łódź, Polska
- Marian Mikołajczyk, 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Sierpień 2006, Saitama, Japonia
- Marian Mikołajczyk, 17th International Conference on Phosphorus Chemistry, Xiamen, Chiny
- Marian Mikołajczyk, XIV Międzynarodowa Konferencja Związków Fosforu, 2005, Kazań, Rosja
- Marian Mikołajczyk, 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry, 2007, Riverside, USA
- Józef Drabowicz, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej „Postępy w chemii połączeń heteroorganicznych” – 24 listopada 2005, Łódź
- Barbara Nawrot, Piotr Guga, Konrad Misiura, Andrzej Okruszek, Lucyna A. Woźniak, Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, październik 2005
- Stanisław Penczek, The 8th SPSJ International Polymer Conference, Fukuoka, Japonia, lipiec 2005
- Stanisław Penczek, 17th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP 2005, Goa, Indie, 23-28.10.2005
- Stanisław Penczek, European Polymer Congress 2005, Moskwa, Rosja, 27.06-01.07.2005
- Andrzej Duda, European Polymer Congress 2005, Moskwa, Rosja, 27.06.–01.07.2005
- Andrzej Duda, Europolymer Conference 2005 (EUPOC 2005), Gargnano, Włochy, 29.05.–03.06.2005
- Andrzej Duda, 2nd Workshop of Young European Scientists (YES 2005), Kraków, 13–18.09.2005
- Przemysław Kubisa, 17th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP 2005, Goa, Indie, 23-28.10.2005 (przedstawiciel Wydz. Polimerów IUPAC)
- Andrzej Duda, XLVIII Zjazd Naukowy PTChem i SIITPChem., Sekcja Polimerów i Biopolimerów, Poznań, 18-22.09.2005
- Andrzej Duda, V Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki, Łódź, 18-25.04.2005

Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2005 roku)

Doc. dr. hab. Piotr Bałczewski	członek Prezydium Zarządu Głównego PTChem
Prof. dr hab. Julian Chojnowski	członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem
Prof. dr hab. Józef Drabowicz	Przewodniczący Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem
Prof. dr hab. Andrzej Duda	przewodniczący Sekcji Polimerów PTChem, Przedstawiciel Krajowy w Europejskiej Federacji Polimerowej
Prof. dr hab. Andrzej Gałęski	Członek Komisji Polimerów Komitetu Chemii PAN członek Sekcji Materiałów Kompozytowych Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek Sekcji Tworzywa Polimerowe Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek Sekcji Mikroskopii Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek, IUPAC Subcommittee <i>Structure and Properties of Commercial Polymers</i> , członek European Scientific Association for Material Forming ESAFORM
Prof. dr Marian Kryszewski emerytowany profesor CBMiM, członek Rady Naukowej	członek rzeczywisty PAN , członek Komitetu Fizyki PAN, członek Komitetu Chemii PAN, członek Section of Polymer Physics of the European Physical Society
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa	członek Komitetu Chemii PAN, członek stowarzyszony Wydziału Polimerów IUPAC, członek Podkomisji do spraw Terminologii Wydziału Polimerów IUPAC
Prof. dr Jan Michalski, emerytowany profesor CBMiM, członek Rady Naukowej	członek rzeczywisty PAN , członek Francuskiej Akademii Nauk, członek Komitetu Chemii PAN, członek Komitetu Pugwash
Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk	członek rzeczywisty PAN , członek Kolegium Dyrektorów International Council on Main Group Chemistry członek Niemieckiej Akademii Przyrodników Leopoldina prezes Oddziału Łódzkiego PAN
Prof. dr hab. Andrzej Okruszek	sekretarz i członek Prezydium Komitetu Biotechnologii przy Prezydium PAN, <i>liaison-officer</i> d/s współpracy Polski z ICGEB
Doc. dr hab. Barbara Nawrot	członek Komisji Biotechnologii Oddziału PAN w Łodzi
Prof. dr hab. Stanisław Penczek	członek korespondent PAN , wiceprzewodniczący Komitetu Chemii PAN, członek tytułarny IUPAC, członek Biura IUPAC przedstawiciel Polski w Advisory Board IUPAC, Przewodniczący Grupy Roboczej IUPAC „ <i>Terminology Related to Polymerization Kinetics and Thermodynamics</i> ”
Doc. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska	członek, IUPAC Subcommittee <i>Structure and Properties of Commercial Polymers</i>
Prof. dr hab. Marek J. Potrzebowski	przewodniczący Sekcji NMR PTChem.
Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski	przewodniczący Komisji Materiałów Biomedycznych Łódzkiego Oddziału PAN, członek Zarządu Polskiego Towarzystwa Badań Materiałów, Sekretarz Generalny European Polymer Federation, członek International Polymer Colloids Group, przewodniczący Zespołu Roboczego IUPAC <i>Working Party of Polymerization Processes and Polymers in Dispersed Systems</i>
Prof. dr hab. Wojciech J. Stec	członek korespondent PAN , członek Komitetu Biochemii i Biofizyki PAN, członek Komitetu Biotechnologii przy Prezydium PAN, wiceprzewodniczący Rady Gubernatorów ICGEB, przewodniczący Komitetu Narodowego ds. współpracy Polski z ICGEB
Dr Elżbieta J. Tadeusiak	Sekretarz Sekcji NMR PTChem
mgr Anna Sroka	Z-ca Przewodniczącego Sekcji Studenckiej PTChem

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

WSTĘP

Finansowe podstawy działania CBMiM PAN

W 2005 roku Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi było zaliczane w klasyfikacji Komitetu Badań Naukowych do kategorii 1. Na dofinansowanie działalności statutowej Centrum została przyznana kwota 8 800 000 zł.

Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiI; w 2005 r. w Centrum realizowano łącznie 32 granty badawcze (w tym 7 w ramach grantów zamawianych), z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 5 projektów i rozpoczęto 12 nowych. CBMiM jest jednostką koordynującą realizację 2 projektów badawczych zamawianych: „Kwasy nukleinowe i ich analogi jako potencjalne terapeutyki”- kierowany przez doc. dr hab. Barbarę Nawrot (zakończony w 2005 roku) i „Materiały polimerowe z odnawialnych surowców – fizykochemiczne podstawy nowych technologii”- pod kierunkiem prof. dr. hab. Stanisława Penczka. Realizowany był również grant Komisji Europejskiej – Coordination Action PIAM (Polymer Injection Advanced Moulding) w ramach 6.PR. Podobnie jak w latach ubiegłych realizowano kilka większych zleceń badawczych finansowanych przez zagraniczne organizacje przemysłowe.

Ogólna liczba zatrudnionych (stan na 31.12.2005) wynosiła 184 osoby, w tym 65 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

-profesorów	11
-docentów	8
-adiunktów	32
-asystentów	24
-pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa)	109

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty – ogółem 184, w tym naukowych 66.

Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej

Spośród zgłoszonych w 2003 roku projektów jedynie projekt w ramach Coordination Action *PIAM – Polymer Injection Advance Moulding* – w którym uczestniczy zespół prof. dr. hab. A. Gałęskiego uzyskał finansowanie i podpisano umowę na jego realizację w latach 2004-2008.

Pozytywną ocenę po przejściu wszystkich etapów ewaluacji (26,2/30) uzyskał projekt badawczy (Integrated Project) *Nanoscale Functionalities for Targeted Drug Delivery of Biopharmaceutics (NANOBIOPHARMACEUTICS)*; wśród realizatorów jest zespół badawczy Centrum pod kierunkiem prof. S. Słomkowskiego. Podpisanie umowy o realizację spodziewane jest na początku 2006 roku.

Działalność naukowa

Publikacje, udział w konferencjach, wystawach, patenty

W 2005 roku ukazało się w sumie 126 publikacji (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym 2 monografie i 18 artykułów przeglądowych.

119 pracowników Centrum brało udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentowano 60 referatów i przedstawiono 115 komunikatów i posterów.

Organizacja konferencji naukowych

CBMiM było organizatorem lub współorganizatorem 9 spotkań naukowych (konferencje, sympozja, workshopy) o charakterze międzynarodowym lub krajowym.

- 2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka 2005 (8-10 sierpnia 2005) – w trzydniowej konferencji w Jasionce uczestniczyło 55 naukowców z Polski, Rosji, Japonii, USA i Wielkiej Brytanii. Wygłoszonych zostało 12 wykładów plenarnych i zaprezentowano 22 komunikaty.

- Szkoła Spektroskopii NMR – maj 2005
- VII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTCh. Obrady odbyły się w dniu 24 listopada 2005 r. W Sympozjum wzięło udział ponad 70 uczestników (4 z zagranicy), wygłoszono 3 referaty plenarne, 5 komunikatów oraz zaprezentowano 42 posterów.
- V International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds (współorganizacja). Jego obrady odbyły się w dniu 25 listopada 2005 r. w Akademii Jana Długosza w Częstochowie. Uczestniczyło w nim około 50 osób (3 osoby z zagranicy), wygłoszono 4 referaty
- Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 październik 2005. Sympozjum zorganizowano z okazji 25 rocznicy utworzenia Zakładu Chemii Bioorganicznej. Referaty zaprezentowali: Prof. Jan Michalski, Prof. M. Mikołajczyk, Prof. R. Adamiak, Prof. St. Bielecki, Prof. G.M. Blackburn, prof. K. Bruzik, Prof. J. Rachoń, Prof. C. Stein, Prof. K. Taira; prof. W.J. Stec oraz dr P. Guga W ramach Sesji Plakatowej zaprezentowano 54 komunikaty naukowe. W Sympozjum wzięło udział ok. 150 osób. Streszczenia wykładów plenarnych oraz komunikatów plakatowych zostały opublikowane w Symposium Book
- XX Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Postęp w chemii i fizyce polimerów”, 10 maja 2005 r. Organizatorzy: Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (CBMiM) PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem.. Na program Seminarium, w którym wzięło udział około 70 osób z 12 krajowych ośrodków naukowych, złożyły się wykłady dotyczące najnowszych kierunków badań w chemii i fizyce polimerów.
- V Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe „Postęp w polimeryzacji kontrolowanej” Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, 18 maja 2005 r. Organizatorzy: CBMiM PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. Program warsztatów obejmował wykłady (4×45 min.) Prof. K. Matyjaszewskiego (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA i CBMiM PAN w Łodzi), dotyczące następujących zagadnień:
 - „Podstawy kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej - czy Hans Fischer miał zawsze rację?”
 - „Nowe układy do inicjowania i katalizowania rodnikowej polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP)”
 - „Grupy funkcyjne w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej i układy typu "click"”
 - „Nowe materiały otrzymywane metodą kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej”
 W Warsztatach wzięło udział 56 osób z 12 krajowych ośrodków naukowych.
- Międzynarodowa konferencja „2nd European Polymer Federation Workshop of Young European Scientists – YES 2005”, CBMM PAN - Uniwersytet Jagielloński, 13-18 września 2005 r. Organizatorzy: Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (UJ) w Krakowie oraz CBMiM PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. Konferencja zgromadziła 33 młodych uczestników z 13 europejskich krajów, w tym: 3 z Belgii, 1 z Bułgarii, 2 z Czech, 4 z Francji, 1 z Hiszpanii, 3 z Holandii, 5 z Niemiec, 4 z Polski, 2 z Rosji, 1 ze Słowacji, 1 ze Słowenii, 1 ze Szwecji i 4 z Włoch. Każdy z uczestników przedstawił plakat na wybrany przez siebie temat, eksponowany przez cały czas trwania konferencji, i wygłosił 20 min. komunikat, stanowiący bardziej szczegółowe rozwinięcie tez zawartych w plakacie. W niezależnych wykładach prof. J. Lipkowski (Wiceprezes Polskiej Akademii Nauk) i prof. Platé (Wiceprezes Rosyjskiej Akademii Nauk) omówili rolę Akademii Nauk Polski i Rosji w organizacji życia naukowego obydwu krajów.
- Seminarium Sieci: Polimery (Bio)degradowane z Odnawialnych Surowców, CBMiM PAN, Łódź, 12-13.12.2005. Organizatorzy: Zakład Chemii Polimerów (prof. S. Penczek) i Samodzielna Pracownia Polimerów Biomedycznych (prof. S. Słomkowski) CBMiM PAN. Na program Seminarium, w którym wzięło udział około 40 osób z 7 krajowych ośrodków naukowych, złożyły się cztery referaty oraz 12 komunikatów przedstawionych przez młodszych pracowników naukowych z ośrodków badawczych biorących udział w Sieci (Akademia Rolnicza w Krakowie, CBMiM PAN w Łodzi, Instytut Włókien Chemicznych w Łodzi, Politechnika Szczecińska, Politechnika Wrocławska i Uniwersytet Jagielloński). Odbyło się również posiedzenie Członków Sieci, na którym przedyskutowano szczegółowo i zaakceptowano plany działalności Sieci w roku 2006.

Sieci naukowe

Decyzją z dnia 18 maja 2005 międzynarodowa sieć naukowa „Polimery (bio)degradowalne z odnawialnych surowców” uzyskała dofinansowanie na swoją trzyletnią działalność. Sieć, kierowana przez prof. S. Penczka, grupuje trzy zespoły Centrum, sześć zespołów krajowych i pięć ośrodków zagranicznych zajmujących się zgodnie ze swoją nazwą polimerami biodegradowalnymi. Sieć ta jest po pierwszym swoim spotkaniu naukowym (Łódź, 12-13 grudnia 2005) i realizuje swoje planowe zadania.

Drugą, koordynowaną przez Centrum siecią jest sieć naukowa oparta o krajowe ośrodki „Chemia polimerów-nowe ekologiczne procesy polimeryzacji”.

Centrum jest również uczestnikiem dwu innych sieci: „Synteza, struktura i właściwości terapeutyczne związków i preparatów organicznych” kierowanej przez Instytut Chemii Organicznej PAN oraz „Sieci chemii bioorganicznej i biologii strukturalnej” kierowanej przez Instytut Chemii Bioorganicznej PAN. Wszystkie trzy ostatnie sieci złożyły odpowiednie wnioski do MNiI o finansowanie swojej działalności i oczekują na ich rozpatrzenia.

W dniach 31 stycznia i 1 lutego 2006 miała miejsce doroczna **Sesja Sprawozdawcza**, w czasie której m.in. kierownicy zakładów omówili podstawowe osiągnięcia i kierunki prac badawczych realizowanych w 2004 roku w poszczególnych zakładach. Program Sesji stanowi załącznik 1 do niniejszego sprawozdania.

Patenty

W 2005 uzyskano ochronę prawną 3 patentów polskich:

1. Nowe hydrofilowe polimery gwiaździste i sposób wytwarzania nowych hydrofilowych polimerów gwiaździstych – UP RP 188542 (autorzy: S. Penczek, G. Łapienis)
2. Sposób wytwarzania nowych N,N'-bis(fosforylo)sulfonamidów – UP RP 188735 (autorzy: A. Łopusiński, G. Mielniczak)
3. Antysensowne koniugaty oligonukleotydowe podwyższające poziom t-PA w komórkach śródbłonna ludzkiego –UP RP189450 (autorzy: Cz. Cierniewski, Z. Pawłowska, E. Pluskota, W. J. Stec, A. Okruszek, A. Kobyłańska)

oraz zgłoszono 5 nowych:

- 1 Sposób zmniejszania ilości wolnego kwasu rybonukleinowego (RNA) w żywych komórkach (autorzy: W. J. Stec, P. Guga, B. Nawrot, S. Antoszczyk) P-372819
- 2 Środki krzemooorganiczne hamujące rozwój szczepów bakterii, grzybów i innych drobnoustrojów (autorzy: J. Chojnowski, R. Hałas, W. Fortuniak, P. Rościszewski, W. Werel, W. Kamasz, J. Łukasik) P-375334
- 3 Sposób modyfikacji właściwości polilaktydu lub kompozycji zawierającej polilaktyd (autorzy: E. Piórkowska-Gałęska, A. Gałęski, Z. Kuliński) P-376080
- 4 Nowe kopolimery organiczno-nieorganiczne oraz sposób ich wytwarzania (autorzy: S. Penczek, K. Kałużyński, J. Pretula) P-376747
- 5 Stereokompleksy gwiaździstych i/lub silnie rozgałęzionych poli(R)-laktydów) i poli(S)-laktydów) oraz sposób ich wytwarzania (autorzy: S. Penczek, T. Biela) P-378190

Rozwój kadry naukowej

W roku 2005 zakończono obroną pracy 7 przewodów doktorskich pracowników Centrum:

Dorota Małgorzata Wostek	<i>Wytwarzanie i właściwości nanokryształów i nanocząstek wybranych materiałów organicznych i metali w matrycach polimerowych i na podłożach.</i>
Iwona Aneta Kucińska	<i>Wpływ właściwości i nanostruktury podłoża na krystalizację polietylenu.</i>
Aldona Ewa Szadowiak	<i>Wolnorodnikowa reakcja addycji z przeniesieniem atomu jodu- nowa metoda syntezy fosfonianów, ustalenie mechanizmu, zastosowanie.</i>
Katarzyna Ganicz	<i>Zastosowanie spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach strukturalnych modelowych połączeń biofosforoorganicznych.</i>
Beata Miksa	<i>Otrzymywanie i właściwości układów mikrosfer polimerowych.</i>
Sebastian Olejniczak	<i>Analiza kontaktów intermolekularnych w modelowych układach bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.</i>
Daria Krystyna Szymanowicz	<i>Otwieranie pierścienia oksatiafosfolanowego różnymi nukleofilami i wykorzystanie otrzymanych produktów do celów syntezy wybranych analogów biofosforanów.</i>

Prezydent RP nadał tytuł profesora Marii Koziolkiewicz.

Dr Konrad Misiura za pracę habilitacyjną: *Leki oksazafosforinowe. Poszukiwanie nowych pochodnych, badania metabolizmu i stosowanie nowych podejść terapeutycznych* oraz dr Lucyna Woźniak za pracę habilitacyjną: *Stereoregularne metanofosfonianowe analogi kwasów nukleinowych* uzyskali tytuł doktora habilitowanego

Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN w 2005 r. miało 25 uczestników, wykłady w ramach Studium prowadziło 8 pracowników Centrum. Wniosek Centrum o dofinansowanie ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego realizacji projektu w ramach priorytetu 2 – Wzmocnienie rozwoju zasobów ludzkich w regionach ZPORR uzyskał wysoką ocenę i finansowanie do marca 2008. Pozwoli to na wypłacanie 10 stypendiów dla słuchaczy Studium Doktoranckiego CBMiM.

Kilku pracowników Centrum prowadziło wykłady monograficzne w wyższych uczelniach. Studenci łódzkich wyższych uczelni odbywali praktyki wakacyjne lub staże w laboratoriach CBMM. W laboratoriach CBMM przygotowano 9 prac magisterskich.

Tradycyjnie, w trakcie pobytu za granicą, pracownicy Centrum oprócz referatów z prac własnych prowadzą zajęcia dydaktyczne. Prof. S. Penczek w trakcie pobytu w Szwecji prowadził wykłady z chemii polimerów na kursie doktoranckim (Sztokholm, KTCh).

Środowiskowe Laboratorium Analiz Polimerów i Związków Organicznych

Laboratorium Środowiskowe CBMiM prowadzi działalność usługową wykonując widma NMR i MS na zlecenia zespołów badawczych Centrum oraz spoza Centrum. W 2005 r. wykonano ok 10 000 widm MRJ (w tym ok 1 700 zleceń zewnętrznych) oraz ok. 2 300 widm masowych (w tym ok. 600 zleceń zewnętrznych)

Pracownia Mikroanalizy wykonała w 2005 r. ok. 2 400 analiz ponad 1 500 próbek (w tym ok. 500 próbek z zewnątrz).

Biblioteka

W 2005 zakupiono 22 nowe książki. Biblioteka dysponuje księgozbiorem liczącym 5684 pozycje. W książce obecności, do której wpisują się osoby korzystające w danym dniu z biblioteki znajdują się w sumie 3362 pozycje, w tym ok. 300 spoza Centrum.

Nagrody i wyróżnienia

Centra Doskonałości i Centra Zaawansowanych Technologii

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN brało udział w konkursie ogłoszonym przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji na krajowe Centra Doskonałości. W wyniku tego konkursu CBMM znalazło się w gronie placówek naukowych noszących miano Centrum Doskonałości.

CBMM bierze udział w pracach łódzkiego Centrum Zaawansowanych Technologii „BioTechMed”, które jest kierowane przez Politechnikę Łódzką. Uczestniczą w nim m.in. zespoły naukowe CBMM pod kierunkiem: prof. M. Mikołajczyka, prof. A. Gałęskiego, prof. S. Słomkowskiego, doc. B. Nawrot, prof. M. Potrzebowski.

Nagrody i wyróżnienia pracowników Centrum:

- W.J. Stec, Krzyż Komandorski OOP
- Prof. J. Chojnowski, medal Zawidzkiego PTChem za wybitne osiągnięcia w dziedzinie chemii fizycznej.
- Prof. S. Penczek, Medal J. Śniadeckiego PTChem za całokształt działalności naukowej
- W. J. Stec, Łódzka Eureka, Wyróżnienie Naukowe m. Łodzi
- Dr S. Olejniczak, stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej
- Dr E. Krawczyk-Sójka, odznaka honorowa PTCh
- Dr K. Owsianik, Nagroda Prezydium Łódzkiego Oddziału PAN i Konferencji Rektorów Państwowych Uczelni Wyższych w Łodzi

Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2005 roku

- Oznaczenie absolutnej konfiguracji spiroseleuranu o symetrii C₂ w oparciu o analizę widm VCD (prof. J. Drabowicz)
- Oznaczenie namiaru enancjomerycznego crypiny A – alkaloidu o aktywności przeciwnowotworowej (prof. J. Drabowicz)
- Opracowanie metody syntezy i określenie struktury nowych boranowych pochodnych 1,8-bis-(difenylfosfino)naftalenu (prof. M. Mikołajczyk, dr K. Owsianik)
- Opracowanie metody syntezy nowej klasy dotychczas niezbadanych koniugatów karboksamidów z fosforanami i tiofosforanami nukleozydów o rozpoznanej aktywności p-wirusowej i p-nowotworowej (J. Baraniak, R. Karczmarek)
- Określenie poziomu ekspresji genu SSTR3 względem GAPDH w czterech grupach pacjentów z dyspepsją żołądka i stwierdzenie, że poziom mRNA białka SSTR3 może służyć w tej grupie pacjentów jako kontrola w monitorowaniu rozwoju procesu nowotworzeni (B. Nawrot, K. Sipa, Ł. Pęczek)
- Wykazanie braku stereoselektywności czterech najczęściej stosowanych polimeraz (Taq, Opti, Pwo i Klenow) w stosunku do dNTPαS (N = A,G,C, T/U), co uniemożliwia syntezę stereozdefiniowanych chimerycznych (PS-PO)-oligonukleotydów z wykorzystaniem nierozdzielonych P-diastereomerów dNTPαS (M. Wójcik, A. Pietkiewicz)
- Opracowanie metody pozyskiwania nowej klasy analogów DNA zawierających szkielet tlenu tris-(hydroksymetylo)fosfiny i zbadanie ich właściwości hybrydizacyjnych (B. Nawrot, O. Michalak)
- Opracowanie termodynamiki i elementów kinetyki hydrolizy fluorosilanów (doc. dr hab. M. Cypryk)
- Opracowanie metody syntezy nowej klasy polimerów dendrytycznych w oparciu o jednostki trisilowe (dr A. Kowalewska)
- Otrzymanie nowych kopolimerów silazanowo-siloksanowo-karbosilanowe (dr T. Ganicz)
- Wykazanie możliwości otrzymywania materiałów hybrydowych zawierających materiał nieorganiczny i polifosforany metodą „in situ” oraz wykazanie, że hybrydy z udziałem węgla wapnia nie są toksyczne (na podstawie badań osteoblastów ludzkich). (S. Penczek, J. Pretula, K. Kałużyński)
- Opracowanie warunków syntezy polimerów gwiazdzistych w reakcji żyjącego poli(tlenku etylenu) z diepoksydami umożliwiającymi pełne przereagowanie obu reagentów, co eliminuje potrzebę oczyszczania produktów. (S. Penczek, G. Łapienis)
- Zbadanie procesu kopolimeryzacji ε-kaprolaktonu z L,L-laktydem, określenie warunków, umożliwiających wyeliminowanie transestryfikacji oraz kontrolę mikrostruktury kopolimerów. (S. Penczek, A. Duda, J. Libiszowski, M. Florczak)
- Zbadanie przebiegu deformacji plastycznej polipropylenu zawierającego wyłącznie kryształy odmiany β lub γ i zidentyfikowanie głównych mechanizmów odkształcenia plastycznego aktywnego podczas deformacji. (Z. Bartczak)
- Odkrycie mechanizmu odkształcenia kryształów polimerowych polegającego na generacji półpełtli dyslokacyjnych. (A. Gałęski, T. Kaźmierczak, A.S.Argon)
- Stwierdzenie, za pomocą symulacji Monte Carlo tworzenia się nanożeli, przez wewnątrzcząsteczkową rekombinację rodników, że najważniejszą przyczyną dyspersyjnej kinetyki zaniku rodników jest szeroki rozkład odległości między generowanymi statystycznie rodnikami. (J.K.Jeszka)
- Opisanie mechanizmu generowania nanokawitacji między lamelami polimerów krystalicznych (A.Pawlak, A.Gałęski)
- Zbadanie reaktywności trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD oraz wpływu aktywacji termicznej na szybkość wzrostu wytwarzanej z tego prekursora warstwy krzemowęglowej (prof. A. M. Wróbel)
- Opracowanie metody syntezy mikrosfer typu „core-shell” o regulowanej grubości powłoki poliglicydolowej, poprzez kopolimeryzację monomeru hydrofobowego i makromonomerów poliglicydolu oraz kopolimeryzację tych komonomerów wobec zarodków mikrosfer z polimerów hydrofobowych (prof. S. Słomkowski)
- Opracowanie metody syntezy mikrosfer typu „core-shell” na drodze kopolimeryzacji styrenu i wielofunkcyjnych makromonomerów gwiazdzistych (wielofunkcyjne makromonomery gwiazdziste zostały zsyntetyzowane w Zakładzie Chemii Polimerów; dr G. Łapienis i prof. S.Penczek) (prof. S. Słomkowski)
- Rozwinięcie metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektrometrii mas (prof. dr hab. M. J. Potrzebowski, dr S. Olejniczak, mgr A. Sroka)
- Opracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego układów chiralnych przy użyciu spektroskopii MRJ w ciele stałym (prof. dr hab. M. J. Potrzebowski, dr E. J. Tadeusiak)
- Opracowanie metody korelacji między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych (prof. dr hab. M. J. Potrzebowski, dr S. Olejniczak, mgr P. Napora)

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Heteroorganicznej

1. Chemia organicznych związków fosforu, siarki i innych heteroatomów.

- 1.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.
- 1.2 Wykorzystanie połączeń heteroorganicznych w syntezie, chemii nowych materiałów i nanotechnologii.
- 1.3 Opracowanie nowych stereokontrolowanych i asymetrycznych syntez wykorzystujących reagenty i katalizatory heteroorganiczne.
- 1.4 Nowe połączenia metalo- i metaloidoorganiczne: badania struktury, reaktywności i zastosowanie.
- 1.5 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

1.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.

Przeprowadzono badania nad katalitycznym, asymetrycznym utlenianiem disulfidów i ketenotioacetali za pomocą generowanego *in situ* chiralnego dioksiranu. Wstępne wyniki badań wykazały, że nadmiary enancjomeryczne powstających układów tiosulfonianowych osiągnęły wartości do 70 % natomiast w przypadku mono-S-tlenków ketenotioacetali nie przekraczały 30%. Wstępne wyniki zostały już opublikowane (współpraca z zespołem prof. S. Colonna z Uniwersytetu w Mediolanie).

Opracowano efektywną metodę określania absolutnej konfiguracji hiperwaleńnego spiroseleuranu zawierającego w swojej strukturze dwuzębny ligand wywodzący się z alkoholu kumylowego. Wstępne wyniki zostały już opublikowane (współpraca z zespołem prof. Polavarapu z Uniwersytetu w Nashville).

Stwierdzono, że w reakcji trójfenylobromofosforanu z t-butylofenylofosfinamidem powstaje N-(t-butylofenylofosfinylo)imina trójfenylofosfiny. Przeprowadzono wstępne badania nad asymetrycznym utlenianiem serii 6,6'-bis(alkanosulfenilo)-2,2'-bipirydyn za pomocą oksoazyrydyn Davisa oraz układu Kagana. Otrzymano jako produkty mieszaninę mono- i bis-sulfotlenków o nadmiarach: enancjomerycznym i diastereomerycznym rzędu 35-40% (współpraca z zespołem prof. Rykowskiego z AP w Siedlcach).

Oznaczono absolutną konfigurację P-enancjomerów kwasu 2-(2-metoksy(metylo)fosforyloksy)-2-metylopropanoiloksy)-2-metylopropanowego. Kwas ten otrzymano w wyniku niespodziewanej kondensacji dwóch cząsteczek soli kwasu metylomlekowego z jedną cząsteczką chlorku kwasu O-metylo metylofosfonowego. Enancjomerycznie czyste kwasy otrzymano w wyniku rozdziału racematu poprzez tworzenie soli diastereomerycznych z alkaloidami i uwolnienie czystych enancjomerów kwasu w formie krystalicznej. Celem oznaczenia absolutnej konfiguracji wyizolowanych P-enancjomerów otrzymano ich monokryształy i poddano je analizie rentgenostrukturalnej w komorze izotermicznej w temperaturze 6°C.

1.2 Wykorzystanie połączeń heteroorganicznych w syntezie, chemii nowych materiałów i nanotechnologii.

Opracowano syntezy nowych, chiralnych cieczy jonowych opartych o pochodne (-)-nopylowe i pochodne N-podstawionych imidazoli, zawierających aniony Cl^- , Br^- , TsO^- , PF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- oraz optycznie czynne aniony kwasów: (-) mlekowego oraz (-) i (+) migdałowego.

Kontynuowano prace nad ogólną metodą otrzymywania dendrymerów, pochodnych kwasów fosforu. W totalnej syntezie dendrymerów polianionowych, nowoczesnych preparatów o działaniu przeciwwirusowym wykorzystano wielofunkcyjne aromatyczne amidy, pochodne alkanoloamin. Pochodne tego typu umożliwiły efektywne odblokowanie terminalnych grup estrowych powierzchni dendrymeru bez naruszenia szkieletu makrocząsteczki.

Prowadzone były badania nad reakcjami addycji aldehydów alifatycznych i aromatycznych do fosfonianów 2-(2-karboetoksycykloheksenylowych). Zakończone zostały również badania nad syntezą α -alkilodenolaktonów, w oparciu o prekursory – organiczne funkcjonalizowane tiofosforany. Wyniki te zostały już opublikowane.

Otrzymano w oparciu o reakcję Knoevenagla serię sulfotlenków i sulfonów [fosfinylo(fosforylo)]winylo p-toluenowych oraz zsyntetyzowano konieczny do badań mechanistycznych sulfon (β,β -dideuterio- α -difenylofosfinylo)winylo p-toluenowy. Opracowano metody syntezy i otrzymano próbki układów oligotiofenowych funkcjonalizowanych grupami: tiolową i ditiokarboksylową oraz fosfin i fosfinosiarczków zawierających ugrupowania politiofenowe.

Kontynuując wcześniejsze badania nad syntezą nieznanego systemu 1,2,3,6,7,10-heksahydroksylowanego antracenu, otrzymanego w wyniku transformacji diarylometanolu, zoptymalizowane warunki tej nieoczekiwanej reakcji. Przeprowadzono analizę rentgenostrukturalną

monokryształu potwierdzając strukturę otrzymanego produktu, dla którego należy oczekiwać właściwości pół- i fotoprzewodzących.

1.3 Opracowanie nowych stereokontrolowanych i asymetrycznych syntez wykorzystujących reagenty i katalizatory heteroorganiczne.

Kontynuowano badania nad nową metodą syntezy enancjomerycznie czystej fosfakarnityny, w której kluczowym produktem przejściowym był odpowiedni epokysulfotlenek.

Kontynuując badania nad syntezą optycznie czynnych kwasów α - i β -aminofosfonowych przeprowadzono reakcję addycji anionu kompleksu boranowego bis(dietyloamino)metylofosfiny do optycznie czystych p-toluenosulfonimidów. W wyniku addycji w/w anionu, generowanego za pomocą s-BuLi, do optycznie czynnej S-(+) fenylo p-toluenosulfonimidu otrzymano mieszaninę adduktów odpowiednich β -fosfinylosulfonamidów z wydajnością powyżej 90% i składzie diasterycznym 95:5.

W ramach prowadzonych badań asymetrycznego cyklopropanowania optycznie czynnych winylowych sulfotlenków przebadano tego typu reakcję z optycznie czynnym sulfotlenkiem Posnera [(S)-(p-tolueno)sulfinylo]-cyklopent-2-en-1-on] wykorzystując jako reagent karboanion bromoocetanu etylu. Wstępne wyniki zostały już opublikowane.

Opracowano metodę oznaczania nadmiaru enancjomerycznego cryspiny A, alkaloidu o aktywności przeciwnowotworowej. Metoda oparta jest na analizie widm $^1\text{H-NMR}$ dynamicznych kompleksów tworzących się pomiędzy cryspiną A i enancjomerami kwasu t-butylofenylofosfinowego. Wyniki zostały już opublikowane (współpraca z zespołem prof. Czarnockiego z UW).

1.4 Nowe połączenia heterometaloorganiczne: badania struktury, reaktywności i zastosowanie.

Kontynuowano badania nad reaktywnością kationu difosfanoboranowego będącego pochodną 1,8-bis(difenylofosfino)naftalenu. Analiza rentgenostrukturalna otrzymanego związku pozwoliła na ustalenie konformacji sześciocząłowego pierścienia heterocyklicznego. Otrzymano również inny analog tego kationu, w którym atom wodoru B-H podstawiony jest atomem bromu. Badano reaktywność tego związku w reakcjach z różnymi aminami jak i trimetylofosfiną.

1.5 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

Zsyntetyzowano N-acetylo pochodne chiralnych fosfonoamidów. Przeprowadzono wstępne próby ich kinetycznego rozdziału drogą hydrolizy w obecności enzymów hydrolitycznych. Jak dotąd nie udało się znaleźć enzymu katalizującego oczekiwaną hydrolizę.

Zsyntetyzowano 2-fosforylo pochodne mezo-3,4-dihydroksytioalanu w celu zastosowania ich jako substratów w katalizowanych lipazami reakcjach kinetycznego rozdziału na enancjomery (współpraca z Uniwersytetem w Caën, Francja).

W ramach badań nad enzymatycznym utlenianiem związków tiofosforylowych stwierdzono, że reakcja utleniania siarczku fenylo-n-propylometylofosfiny za pomocą wody utlenionej, katalizowana chloroperoksydazą nie przebiega.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Bioorganicznej

2. Biofosforany i ich analogi - chemiczna i enzymatyczna synteza, struktura i oddziaływania międzycząsteczkowe.

2.1 Synteza *P*-modyfikowanych analogów oligonukleotydów.

2.2 Oddziaływania *P*-chiralnych analogów oligonukleotydów z DNA, RNA z wybranymi białkami.

2.3 Inżynieria DNAzymów oraz rybozymów - nowych narzędzi medycyny molekularnej.

2.4. Fosforylowane i tiofosforylowane poliole, poliaminy, aminoalkohole, aminokwasy - potencjalne regulatory procesów fizjologicznych.

2.5 Pochodne kwasu bis(hydroksymetylo)fosfinowego oraz tlenku tris(hydroksymetylo)fosfiny jako nowe materiały biomimetyczne.

2.1 Synteza *P*-modyfikowanych analogów oligonukleotydów.

„**Synteza oligonukleotydów modyfikowanych w wybranej funkcji internukleotydowej *P*-stereo**zdefiniowanymi tiofosforanami i metano(tio/seleno)fosfonianami”. W świetle stałego zainteresowania oligonukleotydami zawierającymi w wybranych pozycjach internukleotydowych modyfikacje pozwalające na subtelne zróżnicowanie oddziaływań modelowych cząsteczek DNA i RNA, usprawniono metodę syntezy dinukleozydo-3',5'-O-*p*-nitrofenylotiofosforanów oraz dinukleozydo-3',5'-metanotiofosfonianów z wykorzystaniem *N*-hydroksybenzotriazolu jako aktywatora odpowiednich chlorobezwodników: O- *p*-nitrofenylodichlorotiofosforanu oraz metylodichlorofosfiny. Otrzymane odpowiednio chronione dinukleotydy tiofosforanowe i metanofosfonianowe, po rozdzieleniu na diastereomery oraz aktywacji amidofosforynowej na funkcji 3'-hydroksylowej, wincorporowano w odpowiednie sekwencje 14- oraz 22-merów przekazanych do badań oddziaływań z białkiem restrykcyjnym EcoRV w laboratorium prof. Lindy Jen-Jacobson (Pittsburgh University).

„**Synteza stereo**zdefiniowanych oligo(nukleozydoseleno)fosforanów”. Dzięki odkryciu i wykorzystaniu efektu MAD (multiple anomalous dispersion) w analizie rentgenostrukturalnej związków chemicznych, w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania wielu ośrodków badawczych biomolekułami znakowanymi w sposób selektywny atomem selenu. Selenofosforanowe analogi oligonukleotydów, opisane po raz pierwszy przez Steca i Zona w roku 1983, jakkolwiek nie spełniły oczekiwań w zakresie terapeutycznych właściwości kwasów nukleinowych ze względu na wysoką toksyczność w stosunku do używanych w badaniach linii komórkowych, w świetle ostatnich wyników wskazujących na przydatność w badaniach strukturalnych - stały się przedmiotem zainteresowań szeregu zespołów badawczych. Ze względu na asymetrię atomu fosforu w internukleotydowej funkcji selenofosforanowej wyzwaniem dla chemików stała się stereokontrolowana synteza tych połączeń. Opracowana w ZChB metoda oksatiafosfolanowa została zaadaptowana do syntezy tej klasy modyfikowanych oligonukleotydów. Najtrudniejszym do pokonania problemem związanym z tym zagadnieniem było opracowanie warunków oczyszczania oligonukleotydów bez utraty selenu. Wyniki badań zostały opublikowane w Organic Letters.

Wykorzystując metodę oksatiafosfolanową (monomery 2-selena- i 2-okso-oksatiafosfolanowe) zsyntezowano i scharakteryzowano 5'-A_{PO}A_{PO}G_{PS₆}T_{PO}G_{PO}C-3' wykazując, że możliwe jest otrzymywanie oligonukleotydów (chimer PO/PSe) zawierających internukleotydowe wiązanie selenofosforanowe o stereo

zdefiniowanym sensie chiralności w dowolnym położeniu łańcucha oligonukleotydowego.

„**Synteza oligonukleotydów zawierających internukleotydową funkcję fosfopropionoamidową**”- badania rozpoznawcze. Funkcjonalizacja wiązania internukleotydowego powodowana jest zarówno dążeniem do pozyskiwania oligonukleotydów o polepszonych właściwościach terapeutycznych (niska toksyczność, zwiększona przenikalność przez błony komórkowe, selektywność), jak i otrzymaniem efektywnych sond hybrydacyjnych, korzystnie zawierających znaczniki np. fluorescencyjne, bądź grupy zdolne do zwiększenia właściwości oddziaływań warstwowych. Podjęto wstępne próby nad wykorzystaniem reakcji przyłączenia dialkilo-H-fosfonianów do podwójnych wiązań na przykładzie akryloamidu oraz akrylonitrylu. Zadanie to jest szczególnie intrygujące zarówno w świetle łatwo dostępnych i opisanych przez Seelę i wsp. stereo

zarówno substratów jak i, w warunkach obecności zasadowego katalizatora, produktu przyłączenia. Nie obserwowano tworzenia się pożądaných produktów w warunkach kondensacji wolnorodnikowej (AIBN, toluen). Dalsze prace w toku.

Synteza diastereomerycznie czystych 5'-O-oksatiafosfolanowych pochodnych nukleozydów i ich zastosowanie do otrzymywania modyfikowanych 5'-O-tiofosforanów nukleozydów."

Celem tego zadania jest opracowanie metod syntezy 5'-O-oksatiafosfolanowych pochodnych zarówno rybo- jak i deoksynukleozydów w formie czystych P-diastereomerów. Wielokrotnie sprawdzona stereospecyficzność otwierania pierścienia oksatiafosfolanowego w warunkach katalizowanej DBU kondensacji z odczynnikami nukleofilowymi pozwala na założenie, że dostępność tych związków pozwoli na otrzymywanie szeregu interesujących pochodnych P-chiralnych 5'-tiofosforylowanych nukleozydów o zdefiniowanym sensie P-chiralności, takich jak opisano w p-kcie 2.4. Opracowano warunki syntezy nowych monomerów 5'-oksatiafosfolanowych w serii deoksyrybonukleozydów (pochodne 3'-O-kamfanoilowej tymidyny i N-benzoilowanej cytozyny) i rybonukleozydów (pochodne 2'.3'-O-dikamfanoilowej N-benzoilowanej adenozyiny i cytozyny). Związki na poszczególnych etapach syntezy zostały scharakteryzowane za pomocą współczynników R_f , widm 1H NMR, ^{31}P NMR, a struktura ich została potwierdzona za pomocą widm FAB MS. Następnie opracowano metody rozdziału otrzymanych monomerów na czyste P-diastereomery w skali preparatywnej z wykorzystaniem kolumny chromatograficznej wypełnionej żelazem krzemionkowym otrzymując w wyniku jednokrotnego rozdziału związki o czystości diastereomerycznej od 80 do 100%. Dla pochodnej ryboadenozyny opracowano metodę efektywnego rozdziału z wykorzystaniem techniki HPLC z zastosowaniem kolumny Thermo Quest (250x10mm, 8um, Hyperprep HS silica) i izokratycznej mieszaniny rozpuszczalników (heksan 47%-oetan etylu 53%). Wynik ten pozwala przypuszczać, że bardzo pracochłonną metodę rozdziału diastereomerów na kolumnie otwartej będzie można zastąpić zautomatyzowanym rozdziałem metodą preparatywnej HPLC.

Ponieważ w toku dotychczasowych prac nie udało się opracować warunków rozdziału na P-diastereoizomery wszystkich zsyntezowanych monomerów zawierających kamfanoil w pozycji 3'-O-, sprawdzono, jak na możliwość rozdziału chromatograficznego wpłynie zmiana podstawnika acylowego w pozycji 3' nukleozydu oraz zmiana ugrupowania oksatiafosfolanowego. W tym celu zsyntezowano następujące monomery:

- 5'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-adamantoilo-tymidyna,
- 5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-kamfanoilo-tymidyna,
- 5'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-bifenoilo-tymidyna ,
- 5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-bifenoilo-tymidyna,
- 5'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-naftoilo-tymidyna ,
- 5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-naftoilo-tymidyna,
- 5'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-dimetoksytrytylo-tymidyna.

Dla związków tych dobrano warunki ich rozdziału na diastereomery z zastosowaniem HP-TLC. Dla pochodnych 5'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-tymidyny największe zróżnicowanie wartości współczynników R_f znaleziono dla monomerów 3'-O-naftoiloilowych (0,51 i 0,62) oraz 3'-O-bifenoiloilowych (0,60 i 0,68). Dla pochodnej 3'-O-DMT zróżnicowanie to było mniejsze niż dla pochodnej kamfanoilowej; odpowiednio 0,63 i 0,66 vs 0,49 i 0,54.

W przypadku 5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolano)-3'-O-pochodnej-tymidyny uzyskano rozdział na P-diastereomery jedynie w przypadku związków posiadających w pozycji grupę 3' kamfanoilową.

Enzymatyczna synteza oligo(nukleozydotiofosforanów) o założonym sensie chiralności na atomie fosforu. W celu łatwego pozyskiwania związków modelowych do badań jak w p-kcie 2.2, oraz wyników przedstawionych w części dot. realizacji projektów grantowych (Grant MNiI nr 3 T09A 059 28) podjęto badania nad enzymatyczną syntezą tiofosforanowych analogów DNA z wykorzystaniem P-chiralnych alfa-tio-trifosforanów nukleozydów dNTP α S otrzymywanych metodą oksatiafosfolanową (Dr hab. Konrad Misiura, dr Daria Szymanowicz). Opracowano warunki rozdziału dużych ilości (kilkuset jednostek optycznych) mieszanin diastereoizomerycznych dNTP α S za pomocą RP-HPLC. Czystość optyczną rozdzielonych diastereomerów o konfiguracji S_P i R_P potwierdzono techniką analizy chromatograficznej RP-HPLC. W reakcji wydłużania startera PEA (ang. Primer Extension Assay) z wykorzystaniem stereozdefiniowanych α -tiorifosforanów 2'-deoksyrybonukleozydów wykazano, że spośród czterech badanych polimeraz DNA: Taq, Opti, Pwo i Klenow tylko polimeraza Klenow akceptuje każdy z badanych dNTP α S, niezależnie od rodzaju nukleozydu i od stereochemii na chiralnym atomie fosforu. Otrzymane wyniki wykazały niesłuszność ugruntowanego w literaturze poglądu o stereoselektywności substratowej polimeraz w stosunku do α -tiorifosforanów wszystkich czterech deoksyrybonukleozydów. Dalsze badania będą miały na celu opracowanie warunków reakcji PEA dla syntezy pożądanego oligonukleotydu tiofosforanowego w skali ok. 1 jednostki optycznej. Związek ten będzie następnie poddany analizie enzymatycznej celem ustalenia absolutnej konfiguracji na asymetrycznym atomie fosforu. Procedura ta zostanie zastosowana dla reakcji PEA prowadzonej w obecności każdego z diastereoizomerów alfa-tiorifosforanów poszczególnych 2'-deoksyrybonukleozydów.

Synteza nowego niejonowego analogu DNA. W ramach prób zmierzających do syntezy nowej klasy oligonukleotydów o zmienionej strukturze szkieletu fosforanowo-cukrowego otrzymano produkt kondensacji aldehydu 3'-chronionej (TBDMS) tymidyny z 3'-amino-3'-deoksytymidyną. Utworzoną iminę zredukowano, a produkt po deprotekcji i fosfitylacji użyto do syntezy oligonukleotydu DNA o sekwencji T₁₀NH-CH₂T₉. Strukturę oligonukleotydu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas MALDI-TOF (m/z 5639, m.cz. 5634).

2.2 Oddziaływania P-chiralnych analogów oligonukleotydowych z DNA, RNA oraz wybranymi białkami.

Tripleksy (All RP-PS) dOligo X 2rOligo. Badania nad stereozależną zdolnością polipurynowych oligonukleozydotiofosforanów do tworzenia wysoce trwałych kompleksów z dwoma komponentami komplementarnych oligorybonukleotydów skłoniły nas do udzielenia odpowiedzi na pytanie, czy polipurynowe analogi oligonukleozydoselenofosforanowe zachowują się podobnie jak ich tiofosforanowe kongenery. Zsyntezowano perselenofosforylowane oligonukleotydowe dodekamery (All-R_P-PSe)-d(A₁₂) - oraz (All-S_P-PSe)-d(A₁₂) i zbadano ich zdolności hybrydyzacyjne z matrycą (2'-OMe)-U₁₂. Stwierdzono, że powstały kompleks (All-R_P-PSe)-d(A₁₂)/(2'-OMe)-U₁₂ (prawdopodobnie trypleks) jest trwalszy od analogicznego kompleksu zawierającego tiofosforanową lub fosforanową nić homopurynową (odpowiednio, 58°, 53° i 33°C). Ważną jest obserwacja, że krzywa mięknienia wykazuje dobrą kooperatywność. Kompleksy (All-S_P-PSe)-d(A₁₂) z U₁₂, (2'-OMe)-U₁₂ oraz T₁₂ wykazywały przejście fazowe w temperaturach, odpowiednio, 19°, 28° i 32°C, podczas gdy kompleks (All-S_P-PS)-d(A₁₂)/U₁₂ dysocjuje w 18°C. Obserwacja ta wskazuje na wzmocnienie stabilizacji trypleksu dzięki obecności internukleotydowego wiązania selenofosforanowego o konfiguracji R_P w stosunku do analogów tiofosforanowych. Podjęte zostały badania nad otrzymaniem odpowiednich związków dla badań rentgenostrukturalnych; prace nad otrzymaniem kryształów w toku.

Zsyntezowano selenofosforanowe oktamery (all-S_P-PSe)-d(CG)₄ i (all-R_P-PSe)-d(CG)₄ w celu zbadania przejścia konformacyjnego typu B-Z indukowanego wzrastającym stężeniem NaCl. Stwierdzono, że podobnie jak w przypadku stereoregularnych oligomerów tiofosforanowych (all-S_P-PSe)-d(CG)₄ nie ulega przejściu konformacyjnemu B-Z aż do 5M NaCl, natomiast (all-R_P-PSe)-d(CG)₄ przekształca się w formę Z-DNA przy stężeniu NaCl wyższym o ok. 1 M niż ma to miejsce dla oligonukleotydu niemodyfikowanego.

Oddziaływania analogów DNA zawierających resztę 5'-phosphono-tymidyny z wybranymi enzymami restrykcyjnymi. W ubiegłym roku zsyntetyzowano nowy typ analogu DNA, zawierający pochodną tymidyny sfunkcjonalizowaną na atomie węgla C-5' resztą etylofosfonylową (*T). W roku sprawozdawczym określono wpływ modyfikacji *T na oddziaływania z nukleazami specyficznymi dla dwuniciowych sekwencji DNA. Wyselekcjonowano trzy sekwencje rozpoznawane przez enzymy restrykcyjne *Eco RI*, *Hind III* i *HpaI*, zawierające dimer tymidyny TT. Zsyntetyzowano po dwa komplementarne oligonukleotydy (20 mery) zawierające te sekwencje oraz dwa homosekwencyjne oligomery zawierające dimer T*T. Wykazano, że obecność modyfikacji *T w nici sensowej oligonukleotydu, niezależnie od absolutnej konfiguracji atomu C-5' w modyfikowanym fragmencie nie wywierała negatywnego wpływu na aktywność nukleazy *Eco RI*, natomiast modyfikacja o konfiguracji S wprowadzona do nici antysensowej hamowała o ponad 75 % aktywność enzymu. Aktywność restryktazy *Hind III* nie była hamowana przez obecność modyfikacji *T, natomiast całkowitą utratę aktywności obserwowano dla restryktazy *HpaI* w obecności substratu zawierającego modyfikowane jednostki w nici sense. Badania te pozwalają sformułować kilka wniosków dotyczących rozpoznania substratu przez mało poznane enzymy restrykcyjne *HindIII* i *HpaI*: (i) restryktaza *HindIII* jest niewrażliwa na obecność przestrzennie rozbudowanej grupy umiejscowionej w obrębie sekwencji rozpoznającej; (ii) umieszczenie dodatkowego ładunku ujemnego w sekwencji *HindIII* nie zmniejsza aktywności enzymu poprzez niekorzystne oddziaływania elektrostatyczne; (iii) model rozpoznawania molekularnego wykorzystywany przez nukleazę *HindIII* jest inny niż w przypadku nukleazy *EcoRI*; (iv) nukleaza *HpaI* nie wykazuje diastereoselektywności wobec izomerów na chiralnym atomie węgla C-5'.

Charakterystyka termodynamiczna i odporność na działanie egzonukleaz oligonukleotydu T₁₀NH-CH₂T₉. Wykazano, że wprowadzenie niejonowej modyfikacji NH-CH₂ znacznie obniża powinowactwo modyfikowanego oligomeru do jednoniciowego DNA (ΔT_m 5 °C) i tylko nieznacznie do dwuniciowego DNA typu "pętla-trzon" d(A₂₁C₄T₂₁) (ΔT_m -1,6 °C) Oligonukleotyd T₁₀NH-CH₂T₉ w obecności fosfodiesterazy z jadu węża svPDV ulegał hydrolizie od 3'-końca do miejsca modyfikacji, zaś w obecności fosfodiesterazy ze śledziona cielej PDE II następowało nagromadzenie produktu TNH-CH₂T₉, zawierającego jeden naturalny nukleotyd od 5'-końca przed miejscem modyfikacji.

Badania fosforamidazowej aktywności białka Hint1 oraz stereochemii procesu enzymatycznej hydrolizy wiązania P-N. Niezależnie od wcześniej rozpoczętych prac nad określeniem stereochemii nukleolitycznego działania białka BIM (*bovine intestine mucosa*) odkrycie w roku 2002 fosforamidazowej aktywności białka Hint (P. Bieganowski i inni, J. Biol. Chem., 2002, **277**, 10582-60; A.

Krakowiak i inni, J. Biol. Chem., 2004, **279**, 18711-16) skłonił nas do podjęcia prac nad określeniem stereochemii hydrolizy wiązania P-N w celu potwierdzenia bądź wykluczenia udziału w procesie hydrolizy kowalencyjnego kompleksu enzym-substrat. Realizacja tego zamierzenia była możliwa dzięki opracowaniu wcześniej oryginalnej metody określania konfiguracji absolutnej atomu fosforu w izotopomerycznych adenozy-5'-O-[¹⁸O]-tiofosforanach (M. Koziolkiewicz i inni, JACS, 2002, **124**, 4623-27) oraz otrzymaniu obydwu diastereoizomerów tryptofanoiloamidofosforanu 5'-O-adenozyny (J. Baraniak i inni). Proces hydrolizy prowadzono w buforze zawierającym [¹⁸O]H₂O. Obydwa diastereomery były substratami dla Hint1, jakkolwiek diastereomer o konfiguracji RP ulegał degradacji czterokrotnie szybciej niż izomer SP. Procesowi rozszczepienia wiązania P-N towarzyszył proces desulfuracji AMPS, co znacznie utrudniało akumulację P-chiralnego produktu w ilościach dostatecznych dla oznaczenia konfiguracji absolutnej. Konwersja otrzymanego AMPS odpowiednio do ATPαS, a następnie za pomocą terminalnej transferazy do r[A₆-PS-A] pozwoliła za pomocą MALDI-TOF stwierdzić obecność w produkcie izotopu ¹⁸O, co świadczy o udziale w procesie hydrolizy kowalencyjnego kompleksu enzym-substrat. Wynik ten potwierdza, iż mechanizm działania białek Hint jest analogiczny do nukleazowej aktywności białek rodziny Fhit. (A. Krakowiak, J. Baraniak, W.J. Stec – praca w przygotowaniu do druku). Dalsze prace będą zmierzały w kierunku wyjaśnienia mechanizmu enzymatycznej desulfuracji, której szybkość jest procesem stereozależnym.

Wpływ stereoregularnych RP-PS-oligonukleotydów polipurynowych na ekspresję genu białka BACE w systemie komórkowym. Celem tego zadania było sprawdzenie hipotezy, czy zaobserwowana właściwość polipurynowych All-R_p-PS-oligonukleotydów tworzenia struktur tripleksowych z dwoma komplementarnymi niciami polirybopirymidynowymi może selektywnie hamować ekspresję wybranego białka. Jako system modelowy wybrano białko BACE, którego mRNA zawiera polipirymidynowy fragment palindromowy 5'-CCTCTTCTCC-3' znajdujący się w kodującej części mRNA (1080-1092). Metodą półilościowego RT-PCR oraz Western Blottingu określono poziom mRNA i białek BACE i GAPDH w komórkach SH-SY5Y transfekowanych oligonukleotydem PS-All-R_p oraz oligonukleotydami kontrolnymi (All-S_p, Mix, Oxo oraz R_p-FO1, Mix-FO1, R_p-FO5, Mix-FO5). Uzyskane wyniki nie pozwoliły na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków, dlatego podjęto decyzję o konieczności opracowania modelu komórkowego opartego na detekcji fluorescencji, pozwalającego na szybkie i tańsze przeprowadzanie analizy poziomu ekspresji genu białka BACE (tj. fluorescencyjnego białka fuzyjnego BACE-GFP). Model taki został opracowany dzięki uzyskaniu plazmidu pBACE-GFP kodującego fluorescencyjne białko fuzyjne BACE-GF (dzięki uprzejmości Kinsmen Laboratory of Neurological Research, University of British Columbia, Kanada). Zoptymalizowano warunki ekspresji genu fuzyjnego w komórkach HeLa, uzyskując różnicę fluorescencji układu nietransfekowanego do komórek z nadekspresją GFP w granicach 10-11 tyś. Uzyskano wstępne wyniki, świadczące o znacznej toksyczności testowanych oligomerów w stosunku do komórek HeLa.

Badania poziomu mRNA receptora 3 somatostatyny SSTR3 w śluzówce żołądka u osób z rodzinnym obciążeniem rakiem żołądka. Receptor somatostatyny SSTR3 zanika w komórkach nowotworowych, podobnie jak białko supresji nowotworowej FHIT. Celem badań było określenie względnego poziomu mRNA białka SSTR3 względem mRNA GAPDH w śluzówce żołądka pacjentów z dyspepsją i z rodzinnym obciążeniem rakiem żołądka. Zaobserwowano obniżony poziom ekspresji genu SSTR3 w grupie osób obciążonych rodzinnym występowaniem raka w porównaniu z grupą kontrolną, przy czym byli to pacjenci bez infekcji *H. pylori*. Zaobserwowano podobną zależność poziomu ekspresji genu białka SSTR3 i białka FHIT względem badanych parametrów tj. obciążenia rodzinnego rakiem oraz infekcji bakteryjnej *H. pylori*.

Projektowanie i synteza cząsteczek siRNA skierowanych na geny białek zaangażowanych w proces ubikwitynacji w komórkach neuronalnych. W ramach rozwijania technologii siRNA jako efektywnej strategii wyciszania specyficznych genów, podjęto współpracę z dr hab. Anną Filipek i prof. Jackiem Kuźnickim z Instytutu Biologii Molekularnej im. Nenckiego w Warszawie. Celem wyjaśnienia funkcji białka CacyBP w ubikwitynacji zaprojektowano i zsyntetyzowano cząsteczki siRNA skierowane na mRNA białek docelowych CacyBP i Stg1 oraz na mRNA ludzkiej i mysiej kalcykliny, białka wiążącego CacyBP. Badania w systemie komórkowym potwierdziły zdolność wytworzonych siRNA do obniżania ekspresji docelowych genów. Wynikiem tej współpracy są dwa komunikaty na Zjazdach Towarzystw Biochemicznych: Polskiego i Federacji Towarzystw Europejskich (FEBS).

Badanie cytotoksyczności rybonukleozydu pirymidonu-4 w komórkach HeLa za pomocą testu MTT. Pirymidon-4 jest analogiem strukturalnym aglikonu zebularyny (rybonukleozydu pirymidonu-2). Zebularyna jest silnym inhibitorem metylotransferaz, enzymów biorących udział w regulacji ekspresji genów. Związek ten ma szczególne znaczenie w hamowaniu metylacji DNA i tym samym przywracania aktywności wyłączonych genów n.p. w procesach nowotworzenia. Wg danych literaturowych pochodzących z laboratorium NCI (V. Marquez) zebularyna ma potencjalne znaczenie w terapii przeciwnowotworowej. W ramach współpracy z dr hab. E. Sochacką stwierdzono, że cytotoksyczność rybonukleozydu pirymidonu-4 w stosunku do komórek HeLa jest minimalna, zatem związek ten może zostać użyty do dalszych badań mających na celu sprawdzenie jego właściwości inhibitorowych w stosunku do metylotransferaz DNA.

2.3. Inżynieria DNAzymów oraz rybozymów - nowych narzędzi medycyny molekularnej.

Projektowanie i konstrukcja rybozymów typu hammerhead skierowanych na mRNA mysiego białka BACE1. Od kilku lat w ZChB CBMiM PAN prowadzone są badania nad hamowaniem ekspresji genu białka BACE1. Białko to jest proteazą aspartylową Asp2, uczestniczącą w proteolizie białka prekursorowego APP (*Amyloid Precursor Protein*), w czasie której wydziela się krótki peptyd beta-amyloidowy, A β , o długości 40-42 aa. Peptyd ten jest głównym składnikiem płytek amyloidowych, zidentyfikowanych w mózgach pacjentów z chorobą Alzheimera. Zgodnie z hipotezą kaskady amyloidowej uważa się, że peptyd ten jest głównym czynnikiem toksycznym prowadzącym do neurodegeneracji. Podejmowane są badania nad zahamowaniem ekspresji genu białka BACE1, jako terapeutycznego podejścia dla terapii anti-amyloidowej. Celem badań było zaprojektowanie i synteza plazmidów pUC-tRNA-CTE, kodujących rybozomy typu *hammerhead* skierowane na mRNA mysiego białka BACE1, i w dalszej perspektywie zastosowanie tych rybozymów jako czynników anti-amyloidowych w mysich komórkach neuronalnych. Badania nad konstrukcją aktywnych rybozymów skierowanych na mRNA mysiego białka BACE1 są w toku.

Synteza analogów oligonukleotydów DNA dla badań mechanizmu działania deoksyrybozymów 10-23. W roku sprawozdawczym kontynuowano badania nad syntezą tiofosforanowych analogów deoksyrybozymu 10-23, modyfikowanego w obrębie domeny katalitycznej poprzez wprowadzenie atomu siarki w miejsce niemościkowego atomu tlenu reszty fosforanowej. Zsyntetyzowano oligonukleotydy tiofosforanowe o stereozdefiniowanym sensie chiralności i scharakteryzowano ich aktywność wobec krótkiego substratu RNA, homologicznego do mRNA białka BACE1. Prowadzono też badania nad aktywnością deoksyrybozymów w stosunku do substratu RNA zawierającego stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe w miejscu „cięcia”. W ostatnim okresie wytworzono także deoksyrybozomy zawierające zamiast reszty 2'dG modyfikowany nukleozyd 2-aminopuryny. Ponadto, prowadzone są badania nad syntezą analogów deoksyrybozymu 10-23 zawierających resztę 6-tio-2'-dG zamiast 2'dG w pozycji 2, 6 lub 14. Związki te posłużą do identyfikacji ligandów jonu metalu i zdefiniowania aktywnej struktury domeny katalitycznej deoksyrybozymu 10-23. Szczegółowy opis zastosowania modyfikowanych analogów deoksyrybozymów do badań *in vitro* został opisany w sprawozdaniu grantu PKZ-PBZ.

2.4. Fosforylowane i tiofosforylowane poliole, poliaminy, aminoalkohole, aminokwasy - potencjalne regulatory procesów fizjologicznych.

1. Metodą oksatiafosforanową zsyntetyzowano diadenylo tiofosforanowe i diadenylo fosforylowe pochodne poliglikolu etylenowego, które przekazano do badań w zespole M. Bochtlera (MIBMiK - Warszawa) jako potencjalne inhibitory ATP-azowe.
2. Adenozynio tiofosforylowane pochodne 1,3-dimerkaptopropanu (mieszanina diastereomerów) wykazały w badaniach przesiewowych aktywność inhibitorową w stosunku do białka opiekuńczego Hisp70. W świetle tych wstępnych wyników rozdzielone diastereoizomery (techniką HPLC) zostały przekazane Prof. Żyliczowi w ramach współpracy dotyczącej poszukiwania inhibitorów białek opiekuńczych Hisp70 i Hisp90.
3. O,S-Diadenylo tiofosforanowa pochodna merkaptoetanolu nie wykazała aktywności inhibitorowej w stosunku do ATP-azy ani do białek szoku cieplnego.
4. W oparciu o metodologię oksatiafosforanową opracowano syntezę nowej klasy potencjalnych proleków o działaniu przeciwwirusowym i przeciwnowotworowym, będących koniugatami karboksamidów (benzamid, nikotynamid, karboksamid fenyloalaniny) z fosforylowanymi i tiofosforylowanymi nukleozydami takimi jak AZT, d4T i gemcytabina. Wstępne badania w zespole Dra A. Piaska (CMDiK PAN) wykazały korzystne efekty terapeutyczne (dobra rozpuszczalność, niższa toksyczność). Pochodne gemcytabiny będą przekazane do badań w NIH.

2.5 Pochodne kwasu bis(hydroksymetylo)fosfinowego oraz tlenku tris(hydroksymetylo)fosfiny jako nowe materiały biomimetyczne.

Synteza i charakterystyka analogów oligonukleotydów DNA zawierających w wiązaniu internukleotydowym tlenek tris-(hydroksymetylo)fosfiny. Przeprowadzono syntezę odpowiednio chronionych pochodnych tlenku tris-(hydroksymetylo)fosfiny zawierających resztę nukleozasady i stanowiących monomery do syntezy oligonukleotydów metodą amidofosforynową. Związki te użyto do syntezy analogów DNA metodą amidofosforynową na podłożu polimerowym. Strukturę otrzymanych

oligomerów potwierdzono za pomocą spektrometrii masowej MALDI-TOF, a czystość metodą analitycznej chromatografii RP HPLC i elektroforezy żelowej. Otrzymano łącznie dziesięć oligomerów, zawierających modyfikowane jednostki THPO funkcjonalizowane resztą tyminy (T_9tT_9 , T_8tttT_8), adeniny (T_9aT_9 , T_8aaaT_8), guaniny (T_9gT_9 , T_8gggT_8) oraz cytozyny (T_9cT_9 , T_9ccT_8) oraz dwa komplementarne dekamery zbudowane wyłącznie z jednostek modyfikowanych ($5'$ -attaattat- $3'$ i $5'$ -ataattaaat- $3'$).

Metodą spektrofotometryczną scharakteryzowano powinowactwo otrzymanych oligomerów do komplementarnej nici DNA i RNA, jak również do dwuniciowego DNA. Obserwowano obniżenie trwałości termodynamicznej dupleksów zawierających jedną, dwie lub trzy jednostki monomeryczne THPO sfunkcjonalizowane resztami alkilonukleozasady. Wykazano, że fosfodiesteraza z jadu węża (ang. *snake venom phosphodiesterase*, svPDE, PDE I) i z fosfodiesterazą ze śledziona cielęcej (ang. *calf spleen phosphodiesterase*, csPDE, PDE II) rozpoznają wprowadzoną modyfikację i hydrolizują oligonukleotydy od $3'$ -końca do miejsca modyfikacji i od $5'$ -końca do jednego nukleotydu przed modyfikacją. Ochrona $3'$ - i $5'$ -końców oligonukleotydów za pomocą modyfikowanych jednostek THPO pozwoli osłonić oligomer przed hydrolityczną degradacją za pomocą egzonukleaz komórkowych.

Badania rozpoznawcze - pozaplanowe

Wyjaśnienie funkcji trifluorooctanu rtęci w procesie podstawienia nukleofilowego na atomie fosforu w tio/selenofosfonianach. W oparciu o uzyskane w 2004 roku dane rentgenostrukturalne dla związku $CH_3SeHg(OCOCF_3)$ oraz wyniki badań niskotemperaturowych NMR, doc. M. Cypryk przeprowadził obliczenia profilu energetycznego reakcji $(MeO)_2P(O)SeMe$ z $(CF_3COO)_2Hg$, prowadzącej do wytworzenia mieszanego bezwodnika $(CF_3COO)P(O)(OMe)_2$ skoordynowanego z solą rtęciowoorganiczną. Obliczenia wykonano przy użyciu programu Gaussian 03, metodą B3LYP z użyciem bazy LANL2DZ dla rtęci i 6-31G* dla pozostałych atomów. Obliczono struktury i energie kompleksów pośrednich oraz barierę reakcji w fazie gazowej. Na podstawie obliczeń oszacowano entalpię całkowitą reakcji $\Delta H = -12,1$ kcal/mol oraz entalpie reakcji składowych (w fazie gazowej). (manuskrypt w przygotowaniu).

Badanie mechanizmu reakcji anionów modelowych selenoanilidów z odczynnikami elektrofilowymi. W celu bliższego opisu mechanizmu reakcji anionów amidofosforanowych z odczynnikami elektrofilowymi typu CX_2 (L. A. Wozniak, A. Okruszek, Chem Soc. Rev. 2003, 158-169) otrzymano nieopisane w literaturze związki selenofosforoorganiczne zawierające podstawnik 1,2-benzylideno-1,3,2-dioksafosfolanowy. Jako związek wyjściowy wykorzystano odpowiedni chlorofosforyn, który poddano reakcji z aniliną w obecności Et_3N , otrzymując anilidofosforyn i utleniając go za pomocą selenu do 1,2-benzylideno-2-anilido-2-seleno-1,3,2-dioksafosfolanu. Związek jest nietrwały w warunkach oczyszczania metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, w których tworzy z wysoką wydajnością sól aniliniową odpowiedniego selenofosfolanu.

Selenoanilid oczyszczono drogą kolejnych strąceń w rozpuszczalnikach o różnej polarności i w pełni scharakteryzowano. Podjęto prace nad określeniem struktury tego związku techniką X-Ray.

Wykonano badania NMR reakcji aktywacji za pomocą NaH oraz DBU i kondensacji z elektrofilem (CS_2). Uzyskane wyniki nie są jeszcze wystarczające do pełnego potwierdzenia występowania produktów przejściowych o strukturze PV, chociaż obserwowano min. stężenie produktów o przesunięciach chemicznych -25 ppm i -45 ppm, co może świadczyć o udziale pentakoordynacyjnych związków pośrednich.

Wyjaśnienia wymaga nieoczekiwanie niska trwałość selenoanilidu i jego wysoka podatność na hydrolizę egzocyklicznych wiązań P-N, w stosunku do wysokiej trwałości endocyklicznych wiązań P-O (produkt hydrolizy analizowano techniką X-Ray). W ramach współpracy z zespołem włoskim podjęto badania nad modelowaniem molekularnym badanej reakcji.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Polimerów Heteroorganicznych

3. Chemia organicznych związków krzemu i polimerów krzemooorganicznych.

3.1 Synteza nowych polimerów zawierających krzem w łańcuchu głównym lub grupach bocznych.

3.2 Badania mechanizmów procesów prowadzących do polisiloksanów i ich kopolimerów.

3.3 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.

3.4 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemianowo-polisiloksanowych

3.1 Synteza nowych polimerów zawierających krzem w łańcuchu głównym lub grupach bocznych.

W oparciu o opracowaną metodę syntezy sfunkcjonalizowanych polimerów gwiazdowych opartych na cyklicznym rdzeniu siloksanowym zawierających funkcje winylowe na ramionach gwiazdy opracowano metodę syntezy polimerów dendrytycznych sfunkcjonalizowanych grupami organicznymi podwieszonymi do gałęzi polimeru. Metoda polega na szczepieniu żyjących polisiloksanów z organicznymi funkcjami w grupach bocznych. Grupy funkcyjne winylowe w polimerze gwiazdowym wykorzystano także do syntezy makroinicjatorów reakcji ATRP wprowadzając w wyniku hydrosilowania grup winylowych na ramionach gwiazdy grupy 2-karboksy-2-bromopropylowe.

Nowe polikarbosilany o regularnej strukturze dendrytycznej zostały otrzymane na bazie rozbudowanych sterycznie cząsteczek o strukturze analogicznej do tris(trimetylosililo)metanu z trzema funkcjami Si-H zamiast grup metylowych. Wykorzystana została wielofunkcyjność ugrupowania „trisiłowego”. Zawadę steryczną dendrymeru zredukowano przez wykorzystanie łączników alkilowych separujących kolejne generacje. Dzięki regularnej budowie oraz różnorodnej i wielokrotnej funkcyjności materiały takie mogą znaleźć zastosowanie jako nośniki katalizatorów metaloorganicznych, środków sieciujących a także zostać wykorzystane do syntezy materiałów hybrydowych i ciekłokrystalicznych. Struktura tych nowych dendrymerów została potwierdzona w ^1H i ^{29}Si NMR. Otrzymany został także trwały kompleks dendrymeru II generacji z platyną, w wyniku reakcji układu zawierającego 9 ugrupowań winylowych z H_2PtCl_6 . Jego budowę potwierdzono w ^{195}Pt NMR.

Otrzymano serię oligomerycznych kopolimerów silazanowo-siloksanowo-karbosilanowych z ugrupowaniami mezogenicznymi na obu końcach łańcucha polimeru. Celem tej pracy było zbadanie wpływu sztywności struktury łańcuchów polimerów, łączących skrajne ugrupowania mezogeniczne na własności ciekłokrystaliczne tego rodzaju materiałów. W ramach tych prac otrzymano 4 wyjściowe oligomery silazanowo-siloksanowe i silazanowo-karbosilanowe, do których przyłączono dwa rodzaje ugrupowań mezogenicznych. Część z otrzymanych materiałów wykazywała dobre własności ciekłokrystaliczne, zaś w części zaobserwowano zjawisko mikroseparacji faz.

3.2 Badania mechanizmów procesów prowadzących do polisiloksanów i ich kopolimerów.

Metodami chemii kwantowej zbadano nieznaną dotychczas termodynamikę i wyznaczono stałe równowagi dla kolejnych etapów hydrolizy i kondensacji fluorosilanów. Obliczenia przeprowadzono dla reakcji w fazie gazowej i w wodzie (zastosowano przybliżenie SCRF). Stwierdzono, że udział dodatkowych cząsteczek wody w stanie przejściowym obniża bariery zarówno hydrolizy, jak i kondensacji. Środowisko wodne w niewielkim stopniu przesunęło stan równowagi w kierunku produktów hydrolizy/kondensacji. Ze względu na niekorzystną termodynamikę reakcji, obliczenia przewidują, że hydroliza zachodzi w niewielkim stopniu, głównym produktem jest disiloksan (ok. 3-5%). Wynik ten jest zgodny z obserwacjami eksperymentalnymi.

3.3 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.

W ramach projektu badawczego KBN rozpoczęto systematyczne badania ciekłokrystalicznych żywic zbudowanych z rozgałęzionych, cyklicznych i przestrzennych (analogów silaseskwioxanów) cząstek zawierających jednostki siloksanowe typu Q i M. Te ostatnie, posiadające ugrupowania Si-H umożliwiły otrzymanie ciekłokrystalicznych żywic, w reakcji z mezogenami zakończonymi funkcjami alkenylowymi. Dla dwóch pierwszych typów mezogenów – benzoesanu metoksyfenylowego i chiralnego naftylowego diestru uzyskano zakres występowania mezofaz w granicach 45-108°C. Zidentyfikowano, w wyniku badań rentgenograficznych (WAXS) mechanicznie zorientowanych materiałów, występowanie odpowiednio fazy nematycznej i smektycznej A oraz nematycznej i smektycznej C. Otrzymano sześć nowych mezogenicznych alkenów o różnej długości giętkich łączników, które umożliwią dokonanie analizy wpływu ich struktury oraz rodzaju żywicy na właściwości mezomorficzne.

3.4 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemianowo-polisiloksanowych

Prowadzono badania nad generacją sfunkcjonalizowanych materiałów krzemionkowych w oparciu o nowe prekursory 1,1,1,7-tetrametoksy-3,3,5,5,7,7,-hexametylo-tetrasiloksan (TMOS-D₃) i 1,1,1,7-tetrametoksy-3,5,7-trimetylo-3,5,7-triwinylo-tetrasiloksan (TMOS-V₃). Zastosowanie polimerycznych surfaktantów razem z klasycznymi surfaktantami pozwoliło na otrzymanie mezoporowatych materiałów krzemionkowych o dużej powierzchni właściwej i zwiększenie średnicy porów w stosunku do materiałów otrzymanych z użyciem wyłącznie klasycznego surfaktanty, takiego jak CTAB.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Polimerów

4. Chemia polimerów heteroorganicznych i biopolimerów.

4.1 *Organiczno-nieorganiczne układy hybrydowe zawierające polimery. Synteza kopolimerów blokowych jonowo-niejonowych ze związkami nieorganicznymi.*

4.2 *Polimery silnie rozgałęzione i gwiazdziste zawierające segmenty hydrofilowe i biodegradowalne. Kinetyka i mechanizm powstawania polimerów gwiazdzistych.*

4.3 *Mechanizm i kinetyka polimeryzacji cyklicznych eterów i estrów. Kopolimeryzacja stopniowa i kopolimeryzacja w stanie równowagi.*

4.1 *Organiczno-nieorganiczne układy hybrydowe zawierające polimery. Synteza kopolimerów blokowych jonowo-niejonowych ze związkami nieorganicznymi.*

Otrzymano regularne, wrzecionowate kryształy węglanu wapnia o wąskim rozkładzie rozmiarów (długość ~4 μm , średnica ~2 μm). Kryształizację prowadzono metodą podwójnego strumienia (double-jet) z rozcieńczonych roztworów węglanu sodu i chlorku wapnia wobec podwójnie hydrofilowego, jonowo-niejonowego kopolimeru blokowego, zbudowanego z poli(tlenku etylenu) – (blok niejonowy, Pn ~45) i całkowicie fosforylowanego poli(glicydolu) – (blok jonowy, Pn ~36). Metodami ^{31}P NMR (widmo z wzorcem) oraz TGA ustalono, że kryształy zawierają ok. 10% związanego kopolimeru. Powstała w ten sposób możliwość otrzymywania materiałów hybrydowych „in situ”.

We współpracy z Samodzielną Pracownią Polimerów Biomedycznych CBMM oraz z Zakładem Biofizyki i Fizjologii Człowieka AM w Warszawie zbadano otrzymany materiał jako składnik mineralny w polimerowych rusztowaniach do hodowli tkankowych. Wstępne badania (wykonane w AM) wskazują, że hybryda z udziałem węglanu wapnia nie jest toksyczna (na podstawie badań osteoblastów ludzkich).

Opracowano metodę fosforylacji kopolimerów szczepionych poli(HEMA)-g-poli(tlenek etylenu). Budowę kopolimerów ustalono metodami: chromatograficzną i NMR. Właściwości termiczne kopolimerów zbadano metodami TGA i DSC. Planowane jest wykorzystanie otrzymanych kopolimerów do badania kontrolowanej kryształizacji minerałów oraz do syntezy hybryd organiczno-nieorganicznych.

4.2 *Polimery silnie rozgałęzione i gwiazdziste zawierające segmenty hydrofilowe i biodegradowalne. Kinetyka i mechanizm powstawania polimerów gwiazdzistych.*

Opracowano metodę syntezy polimerów gwiazdzistych zawierających ramiona z poli(tlenku etylenu) połączone z rdzeniem zawierającym jednostki powtarzalne 3-etylo-3-hydroksymetylooksetanu. Wielohydroksylowy, rozgałęziony poli(3-etylo-3-hydroksymetylooksetan) (PEOX) o średniej masie cząsteczkowej ($M_n \sim 2 \times 10^3$) funkcjonalizowano przekształcając grupy hydroksylowe w grupy akrylanowe. Stosując różne molowe nadmiary chlorku akryloilu (metakryloilu) jako środka estryfikującego, otrzymano polietero o różnym stopniu funkcjonalizacji. Funkcyjność polimerów analizowano stosując metody spektroskopowe - ^1H NMR i MALDI TOF MS.

Próbki PEOX zawierające różną ilość grup akrylanowych (zestryfikowane w 55% lub 80%) użyto następnie do syntezy polimerów gwiazdzistych stosując metodę „grafting onto”. Gwiazdziste polietero zawierające hydrofobowy rdzeń - PEOX i hydrofilowe ramiona – poli(tlenku etylenu) (PEO) otrzymano w wyniku addycji Michael’a α -amino- ω -metoksy poli(tlenku etylenu). Opierając się na wynikach analizy ^1H NMR potwierdzono pełną konwersję grup akrylanowych. Na podstawie sumarycznego składu polimerów gwiazdzistych wywnioskowano, że ramiona poli(tlenku etylenu) przyłączone są do rdzenia PEOX z udziałem albo jednej albo dwóch grup akrylanowych, co oznacza, że addycja Michael’a przebiegała z zaangażowaniem jednego lub dwóch protonów pierwszorzędowej końcowej grupy aminowej łańcucha PEO. Częściowo funkcjonalizowane polimery gwiazdziste poli(tlenku etylenu) zawierające rdzeń poli(3-etylo-3-hydroksymetylooksetanu), tzn. takie, które zawierają wolne grupy hydroksylowe, są potencjalnymi prekursorami polimerów gwiazdzistych o mieszanym ramionach (tzw. „miktoarm star”).

Zbadano wpływ stężenia inicjatora (alkoholanu MPEG-u) oraz stężenia reagentów na kinetykę powstawania polimerów gwiazdzistych w reakcji liniowych monometylowych eterów poli(glikolu etylenowego) (MPEG) z eterem diglicydowym glikolu neopentylowego (DGENPG). Reakcje prowadzono w bloku oraz w roztworze THF w temperaturze 50°C przy stałym stosunku stężeń [diepoksyd]/[MPEG 550] = 1,12. Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia inicjatora maleje ilość nieprzereagowanego prekursora, a mianowicie dla wzrostu udziału RONA w mieszaninie reakcyjnej z 42% do 100% maleje zawartość prekursora z 16,6% do 5,8%. Analogicznie zawartość prekursora w

mieszanie poreakcyjnej mazała z 16.6% do ~10% ze wzrostem stężenia reagentów od 25% do 100%. Postęp reakcji badano za pomocą widm ^1H NMR oraz metodą SEC. Analiza chromatogramów (przy zastosowaniu liniowej kalibracji) pozwoliła na przypisanie udziałów poszczególnych struktur gwiaździstych odpowiednim stężeniom grup epoksydowych oraz końcowych grup $-\text{CH}_2\text{OH}$ (wyznaczonych metodą ^1H NMR). Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono warunki, w których wyjściowe substraty (diepoksyd – prekursor rdzenia i MPEG – prekursor ramion) przereagowują całkowicie. Ten wynik ma znaczenie, ponieważ można otrzymywać w ten sposób polimery gwiaździste, które nie wymagają dalszego oczyszczania.

Analizę otrzymanych polimerów prowadzono za pomocą widm ^1H oraz metodą SEC z potrójną detekcją (refraktometr różnicowy, wiskozymetr-rozpraszaczka światła). Wyznaczone tą metodą masy molowe polimerów dochodziły do 200 000, a liczby ramion do 200.

Opracowano metody modelowania reakcji diepoksydów z alkoholami – poprzez całkowanie numeryczne układu równań kinetycznych, oraz metodą Monte Carlo. Modelowanie reakcji diepoksydów z alkoholami dowiodło, że reakcje cyklizacji decydują o punkcie żelowania w procesie. Żelowanie można skutecznie ograniczyć prowadząc proces przy niskim stężeniu reagentów, które preferuje wewnątrzcząsteczkowe reakcje cyklizacji.

4.3 Mechanizm i kinetyka polimeryzacji cyklicznych eterów i estrów. Kopolimeryzacja stopniowa i kopolimeryzacja w stanie równowagi.

Zbadano kinetykę kopolimeryzacji ϵ -kaprolaktonu (C) i l,l-dilaktydu (LL) w celu ustalenia mechanizmu procesu, w którym jeden z komonomerów, „szybszy” w homopolimeryzacji, staje się „wolniejszy” w obecności drugiego komonomera. Jako inicjator zastosowano (S)-(+)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylbis(nitrylometylidyno)]difenolan izopropoksyglinu ($\text{SBO}_2\text{Al-OiPr}$) z optycznie czynnym i rozbudowanym przestrzennie dwuzębnym ligandem fenolanowym. W ten sposób wyeliminowano transestryfikację (która wyklucza możliwość analizy właściwej kopolimeryzacji). Natychmiastowe stężenia komonomerów: [C] i [LL] oznaczano, odpowiednio, metodami: dylatometryczną i polarymetryczną. Otrzymane zależności [C] od czasu kopolimeryzacji charakteryzowały się występowaniem okresu indukcyjnego, tym dłuższego im większe było [LL]₀. Analiza widm ^{13}C NMR wskazuje na gradientową strukturę kopolimerów C/LL. Obecnie prowadzone są prace zmierzające do wyznaczenia stałych szybkości propagacji krzyżowej (k_{LC} i k_{CL}) oraz do wyjaśnienia obserwowanej, preferencyjnej addycji LL z mieszaniny komonomerów C/LL.

Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych, wykonanych metodą orbitali molekularnych DFT, przy zastosowaniu programu Gaussian 03 (współpraca z doc. M. Cyprikiem), zaproponowano strukturę tymczasowo niereaktywnych, „uśpionych” (ang. dormant) centrów propagacji $\text{RNH}[\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{SnO}(\text{O})\text{CR}'$, powstających w polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu koinicjowanej mieszaniną $\text{RNH}_2/\text{Sn}(\text{O}(\text{O})\text{CR}')_2$. Wykazano, że struktury niereaktywne powstają w wyniku wewnątrzcząsteczkowej, „dwuzębnej koordynacji” z udziałem grup: amidowej ($\text{RNHC}(\text{O})-\dots$) i karboksylanowej ($\dots-\text{SnO}(\text{O})\text{CR}'$).

Opracowano również metodę Monte Carlo modelowania ewolucji mikrostruktury łańcuchów w kopolimeryzacji. Przeprowadzono serię eksperymentów modelowania w.w. procesów, w szczególności kopolimeryzacji żyjącej nieodwracalnej przy różnych współczynnikach reaktywności, oraz żyjącej kopolimeryzacji odwracalnej. Modelowano zarówno procesy z komonomerami dodanymi na początku procesu, jak i procesy ze stałym lub po pewnym czasie dodawaniu jednego z komonomerów.

Modelowanie kopolimeryzacji wykazało, że można kontrolować mikrostrukturę kopolimeru poprzez właściwie dobrane warunki prowadzenia kopolimeryzacji – ciągłe dodawanie do układu jednego komonomera z kontrolowaną szybkością. Stwierdzono, że mikrostruktura (np. zbliżona do bezładnej, przemiennej lub blokowej) jest zadana stałymi szybkości propagacji i depropagacji. Czas dochodzenia do stanu równowagi w kopolimeryzacji zależy od średniej długości łańcuchów kopolimeru, podobnie jak w przypadku homopolimeryzacji. Jest jednak dłuższy w kopolimeryzacji, z powodu konieczności uzyskania nie tylko równowagowego rozkładu długości łańcuchów, ale również równomiernej równowagowej mikrostruktury wzdłuż ich długości.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Fizyki Polimerów

5. Fizyka polimerów i właściwości układów wieloskładnikowych.

5.1 Struktura i właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych - nanokompozyty i materiały wysoko wytrzymałe.

5.2 Krystalizacja heterogenicznych układów polimerowych w przepływie.

5.3 Morfologia i właściwości nanoskopowych warstw polimerów i wybranych materiałów organicznych i nanocząstek.

5.4 Nanoszenie warstw krzemowęglowych z trietylosilanu selektywną metodą plazmową CVD.

5.5 Modyfikacja właściwości polimerów w pełni biodegradowalnych poprzez wzmacnianie mikro-włóknami biodegradowalnymi.

5.1. Struktura i właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych - nanokompozyty i materiały wysoko wytrzymałe.

Zbadano strukturę i morfologię oraz przebieg deformacji plastycznej i zachodzące w jej trakcie zmiany strukturalne dla próbek izotaktycznego polipropylenu zawierających wyłącznie kryształy odmiany β oraz γ deformowanych przez ściskanie jednoosiowe i w płaskim stanie odkształcenia w temperaturze pokojowej. Zidentyfikowano główne mechanizmy odkształcenia plastycznego aktywne podczas deformacji (2 publikacje przygotowane do druku).

5.2 Krystalizacja heterogenicznych układów polimerowych w przepływie.

Kontynuowano badania nad wpływem ścinania w stopie na krystalizację nanokompozytów polipropylenu z montmorylonitem. W badaniach użyto polipropylenów o różnych masach cząsteczkowych. Na podstawie obserwacji mikroskopowych procesu krystalizacji określono przebiegi konwersji stopionego polimeru w strukturę sferolityczną. Stwierdzono brak wpływu ścinania na szybkość konwersji w przypadku niekompatybilizowanych nanokompozytów, niezależnie od masy cząsteczkowej polipropylenu. W przypadku kompatybilizacji badanych materiałów polipropylenem szczepionym grupami bezwodnika maleinowego, szybkość konwersji zależała zarówno od masy cząsteczkowej polipropylenu jak i sposobu przygotowania nanokompozytu. Obserwowano znaczne skrócenie czasu pełnej konwersji z ok. 35-40 min dla statycznej krystalizacji do 3-5 min w układach z dobrą eksfoliacją, poddawanych ścinaniu z szybkością 2 s^{-1} . Wpływ ścinania maleje, gdy zmniejsza się stopień eksfoliacji bądź szybkość ścinania. Badania dotyczyły też wyznaczenia gęstości zarodkowania sferolitów w zależności od rodzaju nanokompozytu i warunków krystalizacji. Uzyskane wyniki są przedmiotem publikacji przygotowywanej do druku.

5.3. Morfologia i właściwości nanoskopowych warstw polimerów i wybranych materiałów organicznych i nanocząstek.

Kontynuowano symulacje metodą Monte-Carlo (algorytm CMA) syntezy nanożeli w roztworze przez wewnątrzcząsteczkową rekombinację rodników generowanych impulsami promieniowania jonizującego (we współpracy z MITR Politechniki Łódzkiej). Zbadano wpływ ruchów łańcucha i rozkładu odległości między wygenerowanymi rodnikami na kinetykę rekombinacji. Na podstawie wyników symulacji różnych przypadków (w tym niedostępnych eksperymentalnie) stwierdzono, że najważniejszą przyczyną dyspersyjnej kinetyki zaniku rodników (stała szybkości maleje z czasem, zależnie od długości łańcucha i ilości rodników) jest szeroki rozkład odległości między generowanym statystycznie rodnikami. Wyniki porównano z eksperymentem dla monodispersyjnych próbek polioksyetylenu. Uzyskane rezultaty i ich analiza przedstawione zostały w formie dwu komunikatów na konferencji (International Seminar on Nanomaterials - Simulations and Experiments) oraz dwu publikacji przyjętych do druku (w Materials Science i Macromolecules).

Metodą AFM zbadano morfologię cienkich warstw ultradługich, monodispersyjnych alkanów $\text{C}_{390}\text{H}_{782}$ krystalizowanych w kontakcie z powierzchnią wysokozorientowanego grafitu. Stwierdzono, że bezpośrednio przy powierzchni grafitu cząsteczki w lamelach są wyprostowane, choć w objętości próbki są one sfaldowane. Wysoka jakość obrazów pozwoliła również na określenie kąta nachylenia łańcuchów w stosunku do powierzchni lameli. Wpływ podłoża stopniowo zanika w miarę oddalania się od podłoża.

Po raz pierwszy stwierdzono występowanie lamel o „mieszanej” budowie (różnym sfałdowaniu) w warstwach odległości do kilku nm od podłoża. W odległości powyżej kilkudziesięciu nm wszystkie lamele są sfałdowane podobnie jak objętości próbki.

Przeprowadzono modelowe badania nad adsorpcją cytochromu C na nanocząstkach złota (NCAu) immobilizowanych na powierzchni szkła za pomocą warstwy 3-merkaptopropyl-trimetoksy silanem (MPTS). Stwierdzono, że zjawisko absorpcji cyt.C z roztworów o stężeniu $2\mu\text{M}$ na immobilizowanych NCAu złota można łatwo śledzić za pomocą pomiaru absorpcji UV-Vis w zakresie odpowiadającym absorpcji plazmonów powierzchniowych NCAu. Adsorpcja cyt.C objawia się jako przesunięcie maksimum absorpcji. Jednakże badając absorpcję UV-Vis immobilizowanych NCAu nie jest możliwe stwierdzenie zmian konformacyjnych zaadsorbowanego cyt. C pod wpływem zmian pH (co było obserwowane dla nanocząstek w roztworze).

5.4 Nanoszenie warstw krzemowęglowych z trietylosilanu selektywną metodą plazmową CVD.

Wykonano badania nad syntezą amorficznych uwodornionych cienkowarstwowych materiałów krzemowęglowych (a-Si:C:H) w selektywnym procesie plazmowym CVD z zastosowaniem trietylosilanu (TrES) jako prekursora. Proces był inicjowany wodorem atomowym generowanym w mikrofalowej plazmie wodorowej. Wyznaczono zależność szybkości wzrostu warstwy od szybkości przepływu prekursora. Z nachylenia uzyskanej prostoliniowej zależności obliczono stałą szybkości selektywnego procesu plazmowego CVD, która charakteryzuje reaktywność TrES w środowisku atomowego wodoru. Z porównania stałej szybkości dla TrES oraz obliczonej dla prekursora pokrewnego – trimetylosilanu (TrMS), wynika, że TrES wykazuje niższą reaktywność z wodorem atomowym niż TrMS, co jest prawdopodobnie spowodowane efektywniejszym ekranowaniem biorącej udział w inicjowaniu procesu grupy wodorosililowej podstawnikami etylowymi w celu zbadania wpływu aktywacji termicznej na przebieg selektywnego procesu plazmowego CVD wyznaczono szybkości wzrostu warstwy a-Si:C:H przy różnych temperaturach podłoża w zakresie $30\text{--}400^\circ\text{C}$. Z uzyskanej zależności temperaturowej szybkości wzrostu warstwy wynika, że selektywny proces plazmowy CVD nie jest aktywowany termicznie. Szybkość wzrostu warstwy nie zależy od temperatury podłoża i jest ograniczana dyfuzją prekursorów warstwowotwórczych z fazy gazowej do powierzchni wzrostu.

5.5 Modyfikacja właściwości polimerów w pełni biodegradowalnych poprzez wzmacnianie mikro-włóknami biodegradowalnymi.

Wytworzono kompozycje poli(L-laktydu) oraz poli(L-laktydu) plastyfikowanego poli(glikolem etylenowym) z włóknami konopi o zawartości do 20% wag. Przebadano krystalizację wytworzonych kompozycji oraz właściwości mechaniczne. Badania właściwości mechanicznych dotyczyły zarówno kompozycji matrycy amorficznej jak i częściowo-krystalicznej. Wykazano, że dodatek konopi powoduje obniżenie temperatury nieizotermicznej zimnej krystalizacji poli(L-laktydu). Szybkość krystalizacji izotermicznej poli(L-laktydu) również zwiększa się z zawartością włókien. Przygotowywana jest publikacja.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych

6. Aplikacje metod spektroskopowych w analizie połączeń syntetycznych i produktów pochodzenia naturalnego.

6.1 Rozwój metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektroskopii mas.

6.2 Opracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego układów chiralnych przy użyciu spektroskopii MRJ w ciele stałym

6.3 Spektroskopia MRJ w ciele stałym jako narzędzie w badaniach organizacji fazy substancji polidispersyjnych. Korelacje między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych.

6.1 Rozwój metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektroskopii mas.

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym znalazła wiele zastosowań w analizie strukturalnej układów aktywnych biologicznie. Systematyczny rozwój metod pomiarowych i osiągnięcia techniczne w konstrukcji spektrometrów powodują, że wartość diagnostyczna uzyskanych danych w coraz większym stopniu przybliża nas do pełnego zrozumienia skomplikowanych mechanizmów związanych z organizacją fazy, natury oddziaływań między i wewnątrzcząsteczkowych.

W roku 2005 skoncentrowano się na następujących problemach:

i) Wyjaśnieniu wpływu efektów między i wewnątrzcząsteczkowych na parametry ekranowania grupy fosforanowej w układach trifosforanowych (sole ATP) i monofosforanowych (sole amoniowe i potasowe fosfotreoniny).

ii) Korelacji pomiędzy spektroskopią NMR w ciele stałym a spektrometrią mas, ze szczególnym uwzględnieniem techniki MALDI TOF. Przedmiotem analizy były matryce organiczne wykorzystywane w MALDI TOF, wpływ dodawanych soli i składnika czynnego na morfologię badanego układu w odniesieniu do jakości otrzymanych widm mas.

iii) Rozwojem metod służących do precyzyjnego wyznaczenia wartości anizotropii przesunięcia chemicznego. Korelacji parametrów ekranowania wyznaczonych eksperymentalnie z wyliczonymi teoretycznie (metodami ab initio i DFT).

6.2 Opracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego układów chiralnych przy użyciu spektroskopii MRJ w ciele stałym.

Kontynuowany był projekt mający na celu dopracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego układów chiralnych. Modelami, w prowadzonych pracach, były enancjomeryczne i racemiczne aminokwasy, walina i leucyna selektywnie znaczone izotopem ^{13}C w grupie karboksylowej. Eksperyment ODESSA potwierdził swoją przydatność w analizie układów z chemicznie równocennymi jądrami o zróżnicowanej orientacji głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego. Metoda ta pozwala odróżnić enancjomer od racematu i ilościowo określić nadmiar enancjomeryczny dla próbki sproszkowanej. Podobnie, stosując XRPD, można określić nadmiar enancjomeryczny.

6.3 Spektroskopia MRJ w ciele stałym jako narzędzie w badaniach organizacji fazy substancji polidispersyjnych. Korelacje między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych.

Obie techniki zostały wykorzystane do badań strukturalnych nieopisanego wcześniej w literaturze hydratu soli sodowej ATP. Nasze badania jednoznacznie wykazały, że metoda dyfrakcji proszkowej jest zbyt inwazyjna, aby została zachowana subtelna struktura krystaliczna metastabilnego hydratu. Pomiar z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i termogravimetrycznej (TGA) potwierdziły termiczną nietrwałość badanego układu. Zmiany organizacji fazy w funkcji temperatury monitorowane były za pomocą eksperymentu ^{31}P CP/MAS. Metodologia łącząca XRD, DSC, TGA i CP/MAS okazała się przydatna w badaniach kompleksów inkluzyjnych i ich samoorganizacji związanej z migracją rozpuszczalnika w sieci krystalicznej.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Polimerów Biomedycznych

7 Badanie struktury warstw powierzchniowych mikrosfer i oddziaływań z biopolimerami

7 Badanie struktury warstw powierzchniowych mikrosfer i oddziaływań z biopolimerami.

Opracowano metody syntezy mikrosfer typu „core-shell” o regulowanej grubości powłoki poliglicydolowej. Mikrosfery otrzymywano zarówno na drodze kopolimeryzacji styrenu i makromonomerów poliglicydolu jak również na drodze kopolimeryzacji zarodkowanej wspomnianych powyżej monomerów na zarodkach polistyrenowych. Na podstawie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej określono zakres zmian grubości warstwy hydrofilowej wskutek jej spęczniania zależnego od pH środowiska.

Wykazano możliwość syntezy mikrosfer typu „core-shell” na drodze kopolimeryzacji styrenu i wielofunkcyjnych polieterowych makromonomerów gwiazdzistych. (wielofunkcyjne makromonomery gwiazdziste zostały zsyntetyzowane w Zakładzie Chemii Polimerów; dr G. Łapienis i prof. S.Penczek). Określono, przy jakich stosunkach stężeń styrenu i makromonomeru udział produktu w formie mikrosfer jest największy.

Przeprowadzono badania modelowe wykazujące możliwość tworzenia warstwy powierzchniowej o kontrolowanej hydrofilowości na drodze kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (surface initiated atom transfer radical polymerization, SI-ATRP). We wspomniany powyżej sposób z powierzchni generowano syntezę łańcuchów polistyrenu, poli(metakrylanu metylu) i łańcuchów uzyskanych na drodze polimeryzacji makromonomerów poliglicydolu. Opracowano metodę wytwarzania monowarstw zawierających znane udziały hydrofilowych łańcuchów poliglicydolowych rozmieszczonych statystycznie wśród łańcuchów monomerów hydrofobowych (np. polistyrenu). Wykazano, że utworzenie warstwy (o grubości około 5 nm) zawierającej jako domieszkę zaledwie 2% jednostek monomerycznych poliglicydolu powoduje znaczną (około 70%) redukcję adsorpcji białek. Przeprowadzono systematyczne badania adsorpcji albuminy ludzkiej na tych podłożach.

REALIZACJA GRANTÓW

Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych MNiI

- Otrzymanie enancjomerycznie czystych sulfonów 2-hydroksyalkilowych drogą dynamicznego kinetycznego rozdziału racematów w obecności lipaz (grant nr 3T09A 166 27, kierownik grantu: doc. dr hab. P. Kielbasiński)
- Synteza nowego typu chiralnego ylidu sulfinowego i opracowanie nowej metody syntezy optycznie czystych monopodstawionych epitenków (grant nr 3T09A 188 27, kierownik grantu: dr W. H. Midura)
- Synteza nowych ligandów β -iminofosfinowych i wykazanie ich użyteczności w reakcji katalitycznego asymetrycznego uwodornienia ketonów (grant nr 3T09A 158 29, kierownik grantu: dr M. Zabłocka)
- Opracowanie procedury wprowadzenia łańcucha $R\alpha$ do struktury prostanoidów w reakcji odpowiedniego aldehydu z anionem pochodnej 4,5-dihydroxy-3-alkilocyklopentenonu (grant nr T09A 047 25, kierownik grantu: prof. dr hab. M. Mikołajczyk)
- Wyznaczenie wartości efektów thio i rescue dla reakcji transestryfikacji wiązania fosfodiesterowego w substracie RNA za pomocą tiofosforanowych analogów deoksyrybozemu 10-23 i zaproponowanie modelu wiązania jonu metalu w centrum katalitycznym deoksyrybozemu 10-23 (Grant KBN nr PBZ 059/T09/09 (zamawiany) – Doc. dr hab. B. Nawrot)
- Opracowanie, z wykorzystaniem chemii oksatiafosfolanowej, syntezy koniugatów tiofosforylowanych nukleozydów z peptydami zawierającymi łącznik heksylokarbamoilopropionylowy (Grant KBN nr PBZ 059/T09/06 (zamawiany) – Dr hab. J. Baraniak)
- Zsyntetyzowanie szeregu oligonukleotydów chimerycznych z pojedynczymi stereospecyficznymi modyfikacjami Rp i Sp metanoselenofosfonianowymi o sekwencji palindromowego fragmentu oligonukleotydu CRE rozpoznawanego przez białko CREB i wykazanie zróżnicowania powinowactwa w zależności od konfiguracji absolutnej oraz znaczących zmian w widmach CD w stosunku do niemodyfikowanych analogów, świadczących o różnicach strukturalnych, spowodowanych pojedynczą modyfikacją (Grant MNiI nr 4 T09A 073 25 – Doc. dr hab. L. A. Woźniak)
- Opracowanie metody otrzymywania koniugatów nukleozydów z α -metylo-D-mannozydem za pośrednictwem wiązania tiofosforanowego i ditiofosforanowego oraz zsyntetyzowano reprezentatywną serię koniugatów (Grant MNiI nr 3 P04B 008 25 – Prof. dr hab. A. Okruszek)
- Zsyntezowanie oligonukleotydu (All-RP-PS)-d(GAGGAAAGAGAG), w którym brak symetryczności sekwencji pozwolił, w zależności od dodanej matrycy (2'-OMe)-RNA, na selektywną asocjację dupleksu antyrównoległego (Watsona-Cricka) lub równoległego (Hoogsteena) i stwierdzenie wyższej trwałości dupleksu równoległego (wzrost temperatury mięknienia o 17°C w stosunku do dupleksu antyrównoległego) oraz brak analogicznej asocjacji dla (PO)-d(GAGGAAAGAGAG). Zsyntezowanie oligonukleotydu (All-RP-PS)-d(GAGGAAAIAIAG)), w którym dwie reszty guanozyny zastąpiono resztami inozyny (I) i stwierdzenie, iż w pH 5,3 obecność reszt inozyny, zgodnie z oczekiwaniami, zmniejsza trwałość dupleksu Watsona-Cricka (T_m 27° vs 44°C), natomiast nieoczekiwanie zmniejsza również trwałość struktury uważanej za dupleks równoległy z oddziaływaniami Hoogsteena (26° vs 50°C) (Grant MNiI 3 T09A 072 26 – Dr P. Guga)
- Otrzymanie α -selenotrifosforany nukleozydów oraz α -tiodifosforany nukleozydów metodą oksatiafosfolanową (Grant MNiI nr 3 T09A 059 28 – Prof. dr hab. W. J. Stec)
- Wykazanie silnej zależności poziomu ekspresji genu białka FHIT od rodzinnego obciążenia rakiem żołądka oraz stwierdzenie, że u pacjentów nieobciążonych - infekcja H. pylori a także niezależnie, nałóg palenia papierosów - prowadzą do obniżenia poziomu białka supresorowego i w konsekwencji do podwyższonego ryzyka rozwoju nowotworu żołądka (Grant MNiI nr 2 P05B 117 28 – Doc. dr hab. B. Nawrot)
- Synteza nowego rozpuszczalnego w wodzie oligosilsekwioksanu (dr W. Fortuniak, w ramach grantu MNiI 3T09B 06926 - kierownik: prof. J. Chojnowski).
- Zbadanie struktury polimerów ciekłokrystalicznych o jednostkach mezogenicznych związanych z żywicami typu MQ (w ramach grantu MNiI 3T09B 04028 – kierownik: dr Tomasz Ganicz).
- Ustalenie, metodą czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluoerescencyjnej, ruchliwości łańcuchów poli(l-laktydu) (PLA) w makrocząsteczkach liniowych oraz gwiazdzistych z końcowymi grupami pirenowymi. Wykazanie, że końcowe grupy pirenowe są ulokowane: w PLA jedno-, dwu- i trójramiennym wewnątrz makrocząsteczek, a w PLA o większej liczbie ramion na zewnątrz makrocząsteczek. (Grant zamawiany MNiI 070/T09/2001: Materiały polimerowe z odnawialnych surowców – fizykochemiczne podstawy nowych technologii; zadanie: Metody wytwarzania polilaktydu - kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek).

- Wykazanie, poprzez pomiary szybkości racemizacji optycznie czynnego (S)-(-)-chlorku 1-fenyloetylowego, że w roztworze cieczy jonowej, jonizacja wiązania C-Cl w przejściowo nieaktywnym centrum kationowej polimeryzacji styrenu inicjowanej chlorkami alkiloarylowymi, nie wymaga obecności kokatalizatora, co wyjaśnia mechanizm badanej w ubiegłym roku kationowej polimeryzacji styrenu w nieobecności kokatalizatora. (Grant MNiI 4 T09A 142 24: Badania wybranych procesów polimeryzacji w cieczach jonowych - kierownik grantu prof. dr hab. Przemysław Kubisa).
- Otrzymanie stereokompleksów polilaktydów gwiaździstych o liczbie ramion 6 i ~13. Zbadanie ich właściwości termicznych i porównanie ich z właściwościami termicznymi odpowiednich stereokompleksów otrzymanych ze składników liniowych. Stwierdzenie, że tylko stereokompleks zbudowany z poli-l-LA i poli-d-LA o liczbie ramion ~13 jest w stanie przetrwać stopienie i odtworzyć się jako materiał zawierający stereokompleksową frakcję krystaliczną. (Grant MNiI 3 T09A 002 27: Synteza i właściwości stereokompleksów polilaktydów o strukturze gwiaździstej – kierownik grantu dr Tadeusz Biela).
- Badania doświadczalne oraz obliczenia modelowe potwierdziły wpływ gęstości splątania w fazie amorficznej PE, modyfikowanej za pomocą obróbki cieplnej, na odpowiedź mechaniczną materiału częściowo-krystalicznego. Grant MNiI3 T08E 007 28 (kier. Z.Bartczak)
- Zbadanie plastyfikacji poli(L-laktydu) amorficznego i częściowo-krystalicznego poli(glikolem propyleny) Grant PBZ-KBN 070/T09/2001 (kier.A.Gałęski)
- Zbadanie wpływu dodatku polimeru do roztworów substancji niskocząsteczkowych na stabilność warunków otrzymywania zorientowanych warstw, metodą wylewania strefowego (zone-casting) oraz otrzymanie zorientowanych struktur różnych materiałów w matrycach polimerowych (Grant MNiI nr 7 T08E 044 23, kierownik: doc. dr hab. Jeremiasz Jeszka)
- Zbadanie mechanizmu redukcji oksoniowych soli złota(I) $[O(AuPPh_3)_3](BF_4)$ w obecności pierwszorzędowych amin alifatycznych (grant MNiI nr 3 T08E 022 28, kier. P. Uznański)
- Uzyskanie gamy biodegradowalnych materiałów o zróżnicowanych właściwościach mechanicznych w zależności od składu i krystaliczności matrycy polimerowej. Grant promotorski MNiI nr 3 T08E 016 28 (kier. E. Piórkowska-Gałęska)
- Wytworzenie kompozycji izotaktycznego polipropylenu z nanocząstkami złota rozproszonymi w matrycy. Grant MNiI 3 T08E 059 29 (kier. E. Piórkowska-Gałęska)
- Zbadanie wpływu aktywacji termicznej na szybkość i wydajność wzrostu warstwy węgielazotku krzemu z prekursorów aminosilanowych w selektywnym procesie plazmowym CVD (Grant MNiI nr 3 T08C 007 28, Kierownik: prof. A. M. Wróbel)
- Opracowanie metody wytwarzania rusztowań poliestrowych o bimodalnym rozkładzie porów do hodowli osteoblastów (Grant zamawiany PBZ-KBN-082/T08/2002 - kierownik grantu prof. dr hab. S. Słomkowski)
- Opracowanie sposobu wytwarzania biodegradowalnych polimerowych micelli z enkapsulowanymi związkami hydrofobowymi (Grant zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001 prof. dr hab. S. Słomkowski)
- Zakończenie prac związanych z zastosowaniem homojądrowej korelacji POST-C7 w analizie organizacji fazy hydratów ATP w fazie stałej (Grant MNiI 3 T09A 173 27-kierownik prof. M. Potrzebowski)

BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

GRANTY MNIi

1. Grant MNIi nr 4 T09A 047 25 pt.: „Nowe syntezы prostaglandyn o znaczeniu terapeutycznym”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Marian Mikołajczyk)

Grant realizowany od 23 września 2003 do 22 września 2006 r.

Opracowano warunki wprowadzania łańcucha R_{α} do struktury prostanoidów w reakcji odpowiedniego aldehydu z anionem ketalu kamfory 4,5-dihydroksy-3-heksylocyklo-pentenonu. Użycie pentanalu w tej reakcji doprowadziło do powstania odpowiedniego alkoholu z wydajnością 86%. Próby eliminacji cząsteczki wody z otrzymanego alkoholu za pomocą odczynnika Furukawy (TsCl, H₂O, DMAP) zakończyły się niepowodzeniem. Dopiero reakcja tosyłanu otrzymanego ze wspomnianego alkoholu z metanolanem sodu doprowadziła do spodziewanej olefiny z wysoką wydajnością. Przeprowadzono próby zastosowania 2-fosforylo-3-fosforylometylocyklopentenonów w syntezie prostaglandyn. Okazało się przy tym, że 2-dimetylofosforylo-3-dimetylofosforylo-metylocyklopentenon daje w reakcji z pentanalem spodziewany produkt reakcji Hornera tj PO-olefinowania w pozycji 3, a odpowiednia pochodna kamforowa 4,5-dihydroksy-2-fosforylo-3-fosforylometylo-cyklopentenonu uległa przekształceniu w odpowiedni cyklopentenon z podstawnikiem olefinowym w położeniu 3, ale bez grupy fosforylowej w położeniu 2.

2. Grant MNIi nr 3 T09A 188 27 pt.: „Asymetryczne cyklopropanowanie chiralnych alfa-fosforylowanych winylowych sulfotlenków: nowa metodologia syntezy biologicznie czynnych związków”

(Kierownik grantu: dr Halina W. Midura)

Grant realizowany od 29 października 2004 do 28 października 2007 r.

Przeprowadzono syntezę ylidu (S)-p-tolilosufinylometylo dimetylosulfoniowego, nowego chiralnego ylidu sulfoniowego, w którym, w odróżnieniu od wcześniej opisanych reagentów tego typu, chiralna grupa związana jest z ylidowym atomem węgla. Użyteczność otrzymanego ylidu w syntezie asymetrycznej została zademonstrowana w reakcji epoksydowania aldehydów. Otrzymano odpowiednie optycznie czynne α,β -epoksy sulfotlenki jako mieszaninę izomerów cis/trans w stosunku ok. 1,5:1, ale z pełną stereoselekcją facjalną. Wyodrębniono czyste diastereomery i ustalono ich konfigurację absolutną. W wyniku desulfuracji α,β -epoksy sulfotlenków za pomocą metylolitu w zachowawczych warunkach otrzymano optycznie czyste monopodstawione epitlenki.

3. Grant MNIi nr 3 T09A 166 27 pt.: „Biokatalityczne syntezы nowych, preparatywnie użytecznych, chiralnych związków heteroorganicznych”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Piotr Kiełbasiński)

Grant realizowany od 29 października 2004 do 28 października 2007 r.

Przeprowadzono szczegółowe badania nad dynamicznym kinetycznym rozdziałem racemicznych sulfonów β -hydroksyalkilowych. Stwierdzono, że reakcje enzymatycznego acetylowania za pomocą octanu winylu lub octanu p-chlorofenyłu, prowadzone w obecności szeregu lipaz, katalizatora rutenowego (powodującego racemizację substratu) oraz minimalnych ilości pirydyny dają produkty – sulfony β -acetoksyalkilowe – z wydajnością do 80% i o nadmiarze enancjomerycznym od 90 do ponad 99%. Wyniki zostały opublikowane.

Kontynuowano i zakończono badania nad zastosowaniem nadkrytycznego dwutlenku węgla (scCO₂) jako rozpuszczalnika w reakcjach katalizowanego lipazami acetylowania hydroksymetylofosfonianów. Rozpuszczalnik ten okazał się gorszym środowiskiem dla powyższej reakcji niż używane wcześniej rozpuszczalniki organiczne i cieczы jonowe i dawał produkty kinetycznego rozdziału o nadmiarze enancjomerycznym od 13 do 88%. Warto jednak podkreślić, że praca ta stanowiła

pierwszą próbę zastosowania $scCO_2$ do enzymatycznego kinetycznego rozdziału pierwszorzędowych alkoholi zawierających stereogeniczny atom fosforu. Wyniki zostały opublikowane.

Zbadano reakcję enzymatycznego acetylowania P-boranów hydroksymetylofosfin. W przypadku substratów racemicznych uzyskano w wyniku kinetycznego rozdziału odpowiednie O-acetylo pochodne oraz nieprzereagowane substraty o nadmiarach enancjomerycznych do 37%. Substrat prochiralny P-boran bis(2-hydroksyetylo)fenylofosfiny dawał w podobnych warunkach produkt desymetryzacji – odpowiednią monoacetylowa pochodną z wydajnością 43% i o nadmiarze enancjomerycznym do 90%. Wyniki te są przedmiotem publikacji przyjętej do druku.

4. Grant MNiI nr 3 T09 158 29 pt.: „Nowe ligandy fosforo-azotowe - synteza i wykorzystanie w reakcjach katalitycznych”

(Kierownik grantu: dr Maria Zabłocka)

Grant realizowany od 23 października 2005 do 24 października 2008 r.

Kompleksy rodowe i rutenowe otrzymanych i opisanych przez nas wcześniej ligandów β – iminofosfinowych zostały zastosowane jako katalizatory w reakcjach katalitycznego uwodornienia ketonów. W przypadku acetofenonu, proces uwodornienia przebiega z wydajnością chemiczną 100% i nadmiarem enancjomerycznym 68% ee.

5. Grant MNiI nr 3 T09A 083 29 pt.: „Związki fosforoorganiczne – prekursorzy wybranych połączeń heterocyklicznych o zdefiniowanej stereochemii”

(Kierownik grantu: dr Ewa Krawczyk-Sójka)

Grant realizowany od 5 grudnia 2005 do 4 grudnia 2008 r

Rozpoczęto realizację projektu.

6. Grant KBN nr PBZ 059/T09/09 (zamawiany) pt.: „Kwasy nukleinowe i ich analogi jako potencjalne terapeutyki”, zadanie „Wykorzystanie katalitycznych kwasów nukleinowych jako potencjalnych terapeutyków w schorzeniach neurodegeneratywnych”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Barbara Nawrot)

Grant realizowany od 01 września 2002 do 31 października 2005 r.

Przeprowadzono badania aktywności deoksyrybozymów 10-23 skierowanych na mRNA ludzkiego białka BACE1 w komórkach HEK293, HEK293sw, IMR-32 i SH-SY5Y. Wykazano, że na 11 badanych DNAzymów - 4 enzymy zahamowały ekspresję genu białka docelowego o 50-80 % w komórkach HEK293, natomiast w komórkach HEK293sw i SH-SY5Y aktywność deoksyrybozymów była zbliżona lub nieco niższa.

Wyznaczono wartości efektów thio (TE) i rescue (RE) dla trzech reakcji hydrolizy RNA, prowadzonej w obecności PS-DNAzymów 10-23 modyfikowanych siarką w pozycji SpT4A5, Rp T4A5 i Rp T8A9. Otrzymane wartości sugerują, że jon metalu wiąże się do obu atomów tlenu, pro-RP jak i pro-SP, w pozycji P5 pomiędzy nukleozydami T4 i A5. W celu weryfikacji hipotezy, że ligandem jonu metalu jest także atom tlenu C-6 w reszcie guanozyny G6 do reakcji hydrolizy wykorzystano deoksyrybozym G6→2AP i wykazano, że tak zmodyfikowany deoksyrybozym nie jest aktywny ani w obecności jonów Mg^{2+} ani Mn^{2+} . Wynik ten potwierdza istotną rolę grupy karbonylowej przy atomie węgla C-6 nukleozydu G6 w wiązaniu jonu metalu, bądź też, alternatywnie, w utworzeniu aktywnej konformacji domeny katalitycznej.

Wyznaczono aktywność nukleolityczną deoksyrybozymu 10-23 w stosunku do substratu RNA zawierającego tiofosforanowe wiązanie w miejscu hydrolizy. Wykazano, że modyfikowany substrat (mix) był trawiony około 5 x wolniej niż substrat natywny. Wykorzystując substrat RNA zawierający stereozdefiniowane wiązanie P-S w miejscu hydrolizy wykazano, że substrat o konfiguracji RP nie ulegał hydrolizie enzymatycznej nawet w obecności wysokich stężeń jonów metali, zarówno magnezu jak i manganu, co może wskazywać na brak oddziaływania jonu metalu z niemostkowymi atomami tlenu hydrolizowanego wiązania fosfodiestrowego.

Podjęto próbę syntezy tiofosforanowych oligonukleotydów RNA o znanym sensie chiralności. Diastereomerycznie czyste dinukleozydotiofosforany APSG i GPSU, otrzymane na drodze stereokontrolowanej syntezy metodą oksatiafosfolanową, wbudowano do łańcucha RNA. Wykazano, że

otrzymane oligomery zawierały nienaturalne wiązania 2'-5, co oznaczało wystąpienie izomeryzacji 2'→3' podczas procesu fosfitylacji. Planuje się zastosowanie innej grupy ochronnej dla funkcji 2'-OH, albo, alternatywnie, wykonanie reakcji fosfitylacji w warunkach bezpiecznych dla stabilności osłony tBMSi.

7. Grant KBN nr PBZ 059/T09/06 (zamawiany) pt.: „Kwasy nukleinowe i ich analogi jako potencjalne terapeutyki”, zadanie „Synteza diadenozynopolifosforanów jako potencjalnych środków terapeutycznych”

(Kierownik grantu: dr Janina Baraniak)

Grant realizowany od 01 września 2002 do 31 października 2005 r.

W ramach kontynuacji badań dotyczących syntezy molekularnych narzędzi służących do scharakteryzowania białka Hint opracowano z wykorzystaniem chemii oksatiafosfolanowej syntezę koniugatów peptyd-nukleozyd. Wykazano, że N-(2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowa) pochodna esteru metylowego lizylo-lizylo-lizyny (Lyz-Lyz-Lyz-OMe) nie ulega reakcji kondensacji z N₆,N₆,O₂',O₃'-tetrabenzoiloadenozyną wobec DBU jako aktywatora. Wyłącznym produktem tej reakcji był związek cykliczny powstały w wyniku ataku anionu utworzonego w efekcie oderwania za pomocą DBU atomu azotu β w N-(2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowej) pochodnej trójpeptydu na atom fosforu, konsekwencją czego było otwarcie pierścienia oksatiafosfolanowego połączone z eliminacją episiarczku i utworzeniem cyklicznego produktu. Wobec niemożliwości bezpośredniego łączenia peptydu z tiofosforylowanymi nukleozydami do N-końca peptydu przyłączono łącznik zawierający terminalną grupę hydroksylową. Punktem wyjściowym tej syntezy było otrzymanie odpowiednio sfunkcjonalizowanego łącznika zdolnego reagować z grupą aminową peptydu. W tym celu 6-amino-1-heksanol poddano reakcji z bezwodnikiem bursztynowym. W następnym etapie funkcja hydroksylowa w utworzonym kwasie (6-hydroksyheksylo)propionowym została ochroniona grupą dimetoksytrytylową (DMT) a funkcja kwasowa przeprowadzona w ester p-nitrofenylowy. Otrzymany aktywny ester wyizolowano z mieszaniny reakcyjnej na drodze chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym i scharakteryzowano za pomocą widm masowych techniką FAB. Aktywny ester w reakcji z estrem metylowym trójpeptydu NH₂-Lyz-Lyz-Lyz-OMe utworzył produkt, którego strukturę po oczyszczeniu na silikażelu potwierdzono w oparciu o analizę widma FAB-MS. Następnie produkt powstały po usunięciu z funkcji hydroksylowej grupy dimetoksytrytylowej, posłużył jako substrat w reakcji fosfitylacji za pomocą 2-chloro-1,3,2-oksatiafosfolanu wobec elementarnej siarki w roztworze pirydyny. Otrzymana oksatiafosfolanowa pochodna w reakcji z N₆,N₆,O₂',O₃'-tetrabenzoiloadenozyną tworzyła pożądaną produkt będący połączeniem trójpeptydu z tiofosforylowaną adenozyną poprzez łącznik heksylokarbamoilopropionylowy.

Inne zadanie realizowane w ramach projektu grantowego było komplementarne z zadaniem badań statutowych p.2.2, dotyczącym badania fosforamidazowej aktywności białka Hint1 oraz stereochemii procesu enzymatycznej hydrolizy wiązania P-N. W ramach sprawozdawanego grantu otrzymano obydwa diastereoizomery tryptofanoilamidofosforanu 5'-O-adenozyny w reakcji kondensacji wobec DBU poszczególnych diastereoizomerów N-(2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowych)pochodnych tryptofanu z N₆,N₆,O₂',O₃'-tetrabenzoiloadenozyną.

8. Grant MNiI nr 4 T09A 073 25 pt.: „Chimeryczne oligonukleotydy zawierające diastereomerycznie czyste P-chiralne ugrupowania metanotio- i metanoselenofosfonowe – narzędzia w biologii strukturalnej i potencjalne terapeutyki”

(Kierownik grantu: dr hab. Lucyna Woźniak)

Grant realizowany od 21 sierpnia 2003 do 20 sierpnia 2006 r.

Zsyntetyzowano diastereomerycznie czyste Rp i Sp dinukleotydo (3,5')-metanoselenofosfoniany, które wykorzystano jako dimeryczne bloki syntetyczne (po 3'-fosfitylacji) do syntezy oligonukleotydów chimerycznych (20-merów „hairpin” TGACGTCATTTTTGACGTCA) z pojedynczymi stereospecyficznymi modyfikacjami Rp i Sp metanoselenofosfonianowymi (TPMe(Se)C) zawierającymi sekwencję palindromową CREB. Wykonano badania termodynamicznej trwałości i stwierdzono niewielkie różnicowanie powinowactwa w zależności od konfiguracji absolutnej (T_m(Rp)= 69.1°C i T_m(Sp)= 67.9°C, dla niemodyfikowanego T_m= 74.0°C) oraz znaczące zmiany widmie CD w stosunku do niemodyfikowanych analogów, świadczące o różnicach strukturalnych, spowodowanych pojedynczą modyfikacją.

Wykonano badania strukturalne dinukleotydów TPMe(Se)C w roztworze metodami NMR i porównano właściwości tych dinukleotydów z analogicznymi metanofosfonianami i metanotiofosfonianami. Wykazano różnice konformacji pierścienia cukrowego tymidyny, położonej w pozycji 3' do wiązania internukleotydowego, szczególnie wyraźne dla diastereomeru (Sp). Metodą

blokową w roztworze wykonano syntezę fragmentu palindromowego (heksanukleotyd GACGTPMeSeC do badań NMR). Podjęte próby krystalizacji TPMe(Se)C zakończyły się niepowodzeniem z powodu niskiej trwałości w pełni odblokowanego dinukleotydu (znaczący rozkład na kolumnie chromatograficznej podczas oczyszczania, całkowity wash out selenu, przebiegający z retencją konfiguracji, w dioksanie w niskiej temp). Aby uprościć procedury deprotekcji i oczyszczania, wykonano syntezę TPMeSeT; związek ten obecnie poddany jest próbom krystalizacji.

9. Grant MNIł nr 3 P04B 008 25 pt.: „Koniugaty nukleozydów oraz oligonukleozydów z D-mannozą jako nowa klasa potencjalnych terapeutyków”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Andrzej Okruszek)
Grant realizowany od 11 września 2003 do 10 września 2006 r.

Wobec obserwowanej nietrwałości otrzymanych w ramach grantu koniugatów deoksyrybonukleozydów z D-mannozą (mieszanina α - i β -anomerów) podjęto syntezę serii koniugatów nukleozydowych zawierających w pozycji 3'-O cząsteczkę α -metylo-D-mannozydu połączonego przez atom tlenu 6-O. Reszty α -metylo-D-mannozydu są rozpoznawane przez komórkowe receptory mannozowe w takim samym stopniu jak reszty D-mannozy. Opracowano warunki syntezy 6-O-(2-tio-1,3,2-oksatiofosfolanu)- oraz 6-O-(2-tio-1,3,2-ditiafosfolanu)-2,3,4-triacetylo- α -D-mannozydu i ich reakcji z 5'-O-dimetoksytrytylo-deoksyrybonukleozydami zawierającymi na funkcjach egzoaminowych zasad nukleinowych standardowe grupy ochronne (N4Bz-Cyt, N6Bz-Ade, N2iBu-Gua). Opracowano warunki sekwencyjnego usuwania grup ochronnych oraz izolowania koniugatów, w których deoksyrybonukleozydy są połączone z atomem 6-O α -metylo-D-mannozydu poprzez wiązanie 3'-O-tiofosforanowe bądź 3'-O-ditiafosforanowe (chromatografia jonowymienna na nośniku DEAE-Sephadex A25). Otrzymane koniugaty okazały się znacznie bardziej stabilne niż zsyntetyzowane wcześniej analogiczne pochodne D-mannozy.

10. Grant MNIł 3 T09A 072 26 pt.: „Molekularne podstawy wysokiej trwałości termodynamicznej trypleksów RNA/PS-DNA/RNA zawierających stereozdefiniowaną homopurynową nić tiofosforanową o konfiguracji All-R_p”

(Kierownik grantu: dr Piotr Guga)
Grant realizowany od 05 kwietnia 2004 do 04 kwietnia 2007 r.

Zsyntezowano 5'-O-DMT-(O6-difenylokarbamoiło)-3'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiofosfolano)-2'-deoksyinozynę. Związek ten rozdzielono na diastereoizomery otrzymując 60 mg izomeru „fast” (δ 31 P NMR 102,8ppm) i 120 mg izomeru „slow” (δ 31 P 103,3ppm). W celu ustalenia konfiguracji absolutnej na atomie fosforu stosując czysty diastereoizomer „slow” zsyntezowano dinukleotyd dIPST, który poddano trawieniom enzymatycznym (SVPD i nukleaza P1). Stwierdzono, iż monomer ten jest prekursorem dinukleotydu o konfiguracji SP.

Zynteżowano dodekamer All-RP-PS-d(GAGGAAAGAGAG) oraz jego analog (All-RP-PS-d(GAGGAAAIAG)), w którym dwie reszty guanozyny zastąpiono resztami inozyny i zbadano trwałość ich kompleksów z matrycami RNA i 2'-OMe-RNA komplementarnymi w sensie oddziaływań Watsona-Cricka i Hoogsteena. Stwierdzono, iż w pH 5,3 obecność reszt inozyny, zgodnie z oczekiwaniami, zmniejsza trwałość dupleksu Watsona-Cricka (T_m 27° vs 44°C), natomiast nieoczekiwanie zmniejsza również trwałość struktury uważanej za dupleks równoległy z oddziaływaniami Hoogsteena (26° vs 50°C). Wydaje się również, iż w tych warunkach (All-RP-PS-d(GAGGAAAIAG)) nie tworzy trypleksu z obiema matrycami RNA komplementarnymi w sensie Watsona-Cricka i Hoogsteena (T_m 26° vs 77°C). Jednak trypleks taki obserwuje się jeżeli użyte zostały matryce 2'-OMe-RNA (78° vs 91°C). Wyniki te świadczą o ważnej roli oddziaływań Watsona-Cricka oraz o znaczeniu obecności grup 2'-OMe w cząsteczkach RNA (prawdopodobnie ze względów konformacyjnych) dla stabilizacji trypleksu.

Zsyntezowano oligonukleotyd (All-RP-PS)-dGAPSeGAAGAG dla przeprowadzenia jego krystalizacji z matrycą (2'OMe)-CUCUUCUC i analizy rentgenostrukturalnej powstałego trypleksu. W przypadku powodzenia krystalizacji obecność atomu selenu miała pomóc w rozwiązaniu struktury dzięki jego specjalnym właściwościom umożliwiającym zastosowanie techniki Multiwavelength Anomalous Dispersion. Proces krystalizacji, dzięki uprzejmości prof. G.Bujacza (PŁ), jest prowadzony w jego laboratorium. Warunki krystalizacji były podobne do tych wcześniej użytych dla sekwencji (all-Rp-PS) GAGAAGAG i (all-Rp-PS) GAGAAAAAGAG z komplementarną matrycą (2'OMe)-RNA. W roztworze o składzie: 40 mM kakodylan sodu, 80mM NaCl, 12mM spermina, pH 6, (10% MPD), uzyskano kryształy o morfologii igieł, ale otrzymana rozdzielczość była za słaba (4-6Å), aby dalej rozwiązywać strukturę.

Zbadano wpływ długości sekwencji oligonukleotydydowej i stężenia jonów Mg²⁺ na trwałość termodynamiczną struktur dupleksowych i trypleksowych. Do badań użyto (PO)-dAn, (mix-PS)-dAn i (All-Rp-PS)-dAn (6<n<12) zmieszane z (2'OMe)-Un w stechiometrii 1:1 i 1:2, w buforze 10mM TRIS-Cl, 100mM NaCl, pH 7.4 i dwóch różnych stężeniach MgCl₂ – 2.4mM i 10mM. Wyznaczono temperatury asocjacji i dysocjacji dupleksów i trypleksów (gradient temperatury dla pomiaru T_m –0.20C/min, dla pomiaru T_a – 0.40C/min). Stwierdzono, iż wzrost stężenia MgCl₂ ma silniejszy wpływ na podnoszenie się trwałości struktur dupleksowych i trypleksowych w przypadku DNA naturalnego i struktury trypleksowej tiofosforanu (mix-PS), natomiast trwałość struktur z udziałem (All-Rp-PS)-dA nie zmienia się pod wpływem Mg²⁺. W całym badanym zakresie długości trwałość struktur z udziałem (2'OMe)Un układała się w kolejności (All-Rp-PS)-dAn > (mix-PS)-dAn > (PO)-dAn.

11. Grant MNiI nr 3 T09A 059 28 pt.: „Reakcja kondensacji 2-nukleozydo-2-tio(seleno, okso)-1,3,2-oksatiafosforanów z fosforanami, pirofosforanami i ich pochodnymi”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Wojciech J. Stec)

Grant realizowany od 23 maja 2005 do 22 maja 2008 r.

Zadania przedłożone w założeniach projektu grantowego są komplementarne z zadaniami badań statutowych p. 2.1 i 2.2 i dotyczą opracowania metod zapewniających ułatwioną dostępność nukleozydo-5'- α -tiotrifosforanów, preferencyjnie o konfiguracji SP, jako substratów do enzymatycznej syntezy stereoregularnych PS-oligonukleotydydów, preferencyjnie polipurynowych, przydatnych w badaniach polimorfizmu strukturalnego kompleksów kwasów nukleinowych. Niezależnie, celem projektu jest pozyskiwanie nukleozydo-5'-O- α -selenotrifosforanów, jak i innych analogów nukleozydo-5'-O-trifosforanów modyfikowanych w pozycjach α , β bądź γ (selektywnie), bądź w kilku pozycjach równocześnie. Takie analogi będą testowane jako inhibitory szeregu szlaków metabolicznych zachodzących z udziałem NTP. Pierwsze wstępne wyniki, opisane w pracy doktorskiej D. Szymanowicz, potwierdziły słuszność założenia o otwieraniu pierścienia 1,3,2-oksatiafosforanowego za pomocą soli kwasu pirofosforowego. Wyniki zostały opublikowane. Okazało się, że zasadniczym warunkiem decydującym o powodzeniu syntezy oksatiafosforanowej jest użycie bezwodnych soli kwasu pirofosforowego, jak i innych anionowych nukleofilii takich jak fosforany, tiofosforany, pirofosforany, ditiopirofosforany, metanodifosfoniany. Drugim warunkiem jest stosowanie takich grup ochronnych wyjściowych nukleozydo-5'-O-oksatiafosforanów, które dają się usuwać z produktów kondensacji w warunkach nie powodujących destrukcji łańcucha polifosforanowego, oraz nie powodują utraty atomu siarki bądź seleno. Zadania badawcze w okresie sprawozdawczym były skoncentrowane na syntezie oksatiafosforanowych pochodnych adenozyliny zawierających grupy O- i N-ochronne takie jak izopropoksyacetylowa. Stwierdzono korzystny wpływ takiej modyfikacji na podwyższenie wydajności syntezy ATP α S.

Równoległy nurt badawczy dotyczył metod pozyskiwania bezwodnych anionów pełniących funkcje nukleofilowych komponentów reakcji kondensacji. Otrzymano estry etylowe kwasów pirofosforowego, tiopirofosforowego, ditiopirofosforowego oraz hypofosforowego i poddano je deetylacji w warunkach opisanych w literaturze: działanie jodku trimetylosililowego z następczą desililacją w warunkach bezwodnych. Obserwowano niekorzystne zjawisko utraty siarki w przypadku ditiopirofosforanów. Dalsze prace w toku. Otrzymano metodą oksatiafosforanową nukleozydo-5'-O- α -selenotrifosforany oraz nukleozydo-5'-O- α -tiodifosforany.

Przygotowano substraty do syntezy 5'-O-trifosforanu gemcitabiny dla badań modelowych weryfikujących celowość syntezy pronukleotydydowych analogów gemcitabiny.

12. Grant MNiI nr 2 P05B 117 28 pt.: „Ocena wpływu infekcji *Helicobacter pylori* na ekspresję białka FHIT w błonie śluzowej żołądka u osób z klinicznymi objawami dyspepsji niewrzodowej i z rodzinnym obciążeniem rakiem żołądka”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Barbara Nawrot)

Grant realizowany od 30 marca 2005 do 29 marca 2008 r.

W kwietniu 2005 roku rozpoczęto realizację projektu realizowanego we współpracy z dr Krystyną Stec-Michalską (Klinika Gastroenterologii, Uniwersytet Medyczny w Łodzi). W ramach projektu prowadzone są badania poziomu ekspresji genu białka FHIT (Fragile Histidine Triad) u pacjentów z niedomaganiem żołądkowymi w zależności od obecności bakterii *Helicobacter pylori* i rodzinnego obciążenia rakiem żołądka. Ludzkie białko FHIT zaliczane jest do białek supresorowych transformacji nowotworowej. Poziom ekspresji genu białka FHIT oznaczano metodą RT-PCR w czasie rzeczywistym

(ang. real time reverse transcription and polymerase chain reaction, rtRT-PCR) jako stosunek ilości produktu amplifikacji mRNA białka FHIT do mRNA białka kontrolnego GAPDH. Stwierdzono statystycznie znamienne różnicę w poziomie mRNA białka FHIT w grupie kontrolnej w porównaniu z grupą badaną (z rodzinnym obciążeniem rakiem) niezależnie od części żołądka. Poziom ten był ok. 2,5-3-krotnie wyższy u pacjentów kontrolnych w porównaniu z pacjentami z rodzinnym obciążeniem rakiem. Poziom FHIT prawie zawsze był wyższy w części przedodźwiernikowej w porównaniu do trzonu. Znamienne różnicę wartości FHIT stwierdzono u pacjentów nieobciążonych, z infekcją bakteryjną H. pylori. Natomiast u pacjentów obciążonych różnice w poziomie genu FHIT były niewielkie, bez względu na topografię żołądka i zakażenie H. pylori. Stwierdzono także, że infekcja H. pylori ma zdecydowany wpływ na poziom ekspresji genu FHIT u pacjentów nieobciążonych. Poziom FHIT u pacjentów zakażonych bakterią był ok. 2 razy niższy niż u pacjentów Hp(-). Otrzymano dane świadczące o istotnym wpływie dymu papierosowego na poziom FHIT u pacjentów bez infekcji bakteryjnej. U palaczy tytoniu poziom FHIT był dwukrotnie obniżony (znamienne statystycznie, $p < 0,001$) w porównaniu do pacjentów niepalących. Dla pacjentów z infekcją H. pylori poziom FHIT był niezależny od nawyku palenia.

Określono stopień cytotoksyczności bakterii *Helicobacter pylori* w śluzówce żołądka pacjentów z dyspepsją poprzez amplifikację dwóch genów bakteryjnych *VacA* i *CagA*. Uzyskanie produktu amplifikacji tych genów potwierdza obecność bakterii w pobranym materiale tkankowym. Ponadto metoda RFLP (ang. restriction fragment length polymorphism) dokonano hydrolizy zamplifikowanego produktu PCR genu *VacA* wybranymi endonukleazami restrykcyjnymi i określono obecność produktów cięcia *VacA+*/*VacA-*. Obecność tego allelu świadczy o wysokiej cytotoksyczności bakterii H. pylori.

13. Grant MEiN 2 P04A 079 29 pt.: „Badanie wpływu inhibitorów białka Fhit na indukcję apoptozy”

(Kierownik grantu: dr Agnieszka Krakowiak)

Grant realizowany od 7 grudnia 2005 do 6 grudnia 2008 r.

Rozpoczęto realizację projektu.

14 Grant MNiI 3 T09B 069 26 pt.: „Silikonowe biocydy”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Julian Chojnowski)

Grant realizowany od 25 marca 2004 do 24 marca 2007 r.

Wykonano syntezy nowego jonowego oligosiloksioksanu o strukturze sześcienu, okta chlorku okta-[3-(N-n-oktylo-N,N-dimetyloamonio)propylosiloksioksanu]. Związek ten ma strukturę klatkową, sześcienu, w narożnikach którego są podstawione jonowe czwartorzędowe grupy amoniowe. Został on otrzymany w dwuetapowej syntezie. W pierwszym etapie został otrzymany i wyodrębniony w stanie czystym okta-[3-chloropropylosiloksioksan]. Reakcja tego związku z nadmiarem dimetylo-n-oktyloaminy prowadziła do pełnego podstawienia atomów chloru czwartorzędowymi grupami amoniowymi. Otrzymaliśmy także serię częściowo podstawionych oktasiloksioksanów. Synteza tych rozpuszczalnych w wodzie siloksioksanów z biobójczymi czwartorzędowymi grupami amoniowymi pozwoli nam skonfrontować efektywność bakteriobójczą otrzymanych przez nas wcześniej we współpracy z Doc. Rościszewskim polisiloksioksanów ze związkami o podobnej, ale znacznie ściślej sprecyzowanej strukturze. Polisiloksioksany z czwartorzędowymi grupami amoniowymi są przedmiotem złożonego w roku sprawozdawczym (przez nas razem z Doc. Rościszewskim i bakteriologami z Gdańska) zgłoszenia patentowego.

Statyczne badania antyporostowe potwierdziły przydatność polisiloksanów z czwartorzędowymi grupami n-oktylodimetylopropyloamoniowymi jako aktywnych biocydów. Natomiast obecność hydrofilowych grup N-2-(hydroksyetylo)dimetylopropyloamoniowych własności przeciwporostowe pogarsza. W dalszej części badań będą więc one zarzucone.

Badania bakteriologiczne prowadzone w Gdańskiej Akademii Medycznej potwierdziły wysoką aktywność bakteriobójczą polisiloksanów z hydrofobowymi grupami, n-oktylodimetylopropyloamoniowymi, natomiast polisiloksany z hydrofilowymi grupami 2-hydroksyetylodimetylopropyloamoniowymi wykazują aktywność słabą.

15 Grant MNiI 3 T09A 073 26 pt.: „Kopolimeryzacja gradientowa cyklicznych siloksanów – gradientowe kopolimery siloksanowe”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Marek Cypryk)

Grant realizowany od 22 marca 2004 do 21 marca 2007 r.

Zbadano kinetykę kopolimeryzacji podstawionych cyklotrisiloksanów, $(\text{Me}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO})_3$, $(\text{Me}(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO})_3$ i $(\text{Me}(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO})_3$ z $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ (D_3), w różnych proporcjach monomerów, 1:1, 2:1 i 1:2, inicjowanej BuLi w THF. Wyznaczono stałe szybkości poszczególnych reakcji propagacji i współczynniki reaktywności monomerów przyjmując kinetyczny model Markowa 1 rzędu. Otrzymano i scharakteryzowano za pomocą NMR i DSC gradientowe kopolimery z wymienionych monomerów o znanym składzie wyznaczonym na podstawie współczynników reaktywności.

16 Grant MNiI nr 3 T09B 040 28 pt.: „Ciekłe kryształy na bazie siloksanowych żywic QM”

(Kierownik grantu: dr Tomasz Ganicz

Grant zamawiany realizowany od 25 kwietnia 2005 do 24 kwietnia 2007 r.)

W ramach grantu otrzymano jak dotąd serię kilkunastu wyjściowych żywic QM^H, na bazie reakcji tetraetoksylanu z tetrametylodisiloksanem, o różnej masie cząsteczkowej. Zbadano powtarzalność własności otrzymanych żywic, w serii czterech syntez prowadzonych w możliwie jak najbardziej identycznych warunkach. Otrzymano i zbadano własności dwóch materiałów z dwoma różnymi ugrupowaniami mezogenicznymi opartymi na jednej z otrzymanych wcześniej żywic QM^H. Otrzymano 6 wyjściowych niskocząsteczkowych związków mezogenicznych, które będą w przyszłości stanowiły surowiec do syntez kolejnych materiałów opartych na żywicach QM^H. Otrzymane wyniki zostały przedstawione na dwóch konferencjach międzynarodowych: 16th Conference on Liquid Crystals, Stare Jabłonki, 2005 i International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2005.

17 Grant MNiI 4 T09A 142 24 pt.: „Badania wybranych procesów polimeryzacji w cieczach jonowych”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Przemysław Kubisa)

grant realizowany od 31 marca 2003 do 30 stycznia 2006 r.

Kontynuowano badania procesu kationowej polimeryzacji styrenu w cieczach jonowych inicjowanej chlorkiem 1-feniloetylowym. Jest to modyfikacja układu katalitycznego zastosowanego wcześniej przez Kennedy'ego i wsp. do zrealizowania kontrolowanej kationowej polimeryzacji styrenu (jak również izobutyleny i pochodnych styrenu), W tym układzie, polimeryzacja w rozpuszczalniku organicznym wymaga stosowania znacznego nadmiaru kokatalizatora (TiCl_4 lub BCl_3) oraz dodatkowo wprowadzenia soli z wspólnym anionem (R_4N^+ , Cl^-). Spodziewaliśmy się, że duża polarność cieczy jonowej umożliwi przeprowadzenie tego procesu przy znacznie niższym stężeniu kokatalizatora. Kontynuując badania prowadzone w roku ubiegłym wykazaliśmy, że rzeczywiście kationowa polimeryzacja styrenu inicjowana chlorkiem 1-feniloetylowym przebiega z dużymi wydajnościami nawet w nieobecności kokatalizatora, choć wymaga to stosowania stosunkowo wysokiej temperatury (90°C). Aby ustalić mechanizm inicjowania badaliśmy proces racemizacji optycznie czynnego (S)-(-)-chlorku 1-feniloetylowego (racemizacja przebiega poprzez stadium jonizacji). Racemizacja w roztworze w cieczy jonowej $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ przebiegała stosunkowo szybko w obecności kokatalizatora, natomiast nie przebiegała w temperaturze pokojowej w jego nieobecności. W wyższych temperaturach obserwowaliśmy racemizację, która w temp. 80°C była stosunkowo szybka (czas połowicznego przereagowania wynosił około 10 min., w tej temperaturze w roztworze w rozpuszczalniku organicznym (chlorobenzenie) nie obserwuje się racemizacji w ciągu 24 godz.). Pozwoliło to na wyjaśnienie mechanizmu polimeryzacji styrenu w wyższych temperaturach w nieobecności katalizatora. Polimeryzacja jest inicjowana poprzez samorzutną jonizację wiązania C-Cl w inicjatorze i przebiega z odwracalną dezaktywacją aktywnych centrów które na każdym etapie wzrostu są zdolne do aktywacji poprzez jonizację. Porównanie szybkości jonizacji i polimeryzacji wskazuje jednak, że cykl: aktywacja-dezaktywacja nie przebiega wystarczająco szybko i proces polimeryzacji nie jest kontrolowany, ciężary cząsteczkowe nie odpowiadają wyliczonym a rozrzuty są stosunkowo wysokie ($M_w/M_n \sim 2$). Wykazano więc, że w cieczach jonowych można inicjować kationową polimeryzację styrenu kowalencyjnym chlorkiem w nieobecności kwasu Lewisa (co nie jest możliwe w typowych rozpuszczalnikach organicznych) ale polimeryzacja nie ma charakteru polimeryzacji kontrolowanej.

18 Grant zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001 pt.: „Materiały polimerowe z odnawialnych surowców – fizykochemiczne podstawy nowych technologii” zadanie „Metody wytwarzania polilaktydu”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)

grant realizowany od 03 września 2003 do 02 września 2006 r.

Zbadano, metodą czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluoerescencyjnej (TRFS – ang. time-resolved fluorescence spectroscopy), ruchliwość łańcuchów poli(l-laktydu) (PLA) w makrocząsteczkach liniowych: mono- i difunkcyjnych (jedno- i dwuramiennych) oraz gwiazdzistych: trój-, cztero-, pięcio- i sześciuramiennych z końcowymi grupami pirenowymi. Wykazano, po raz pierwszy przy pomocy TRFS, że końcowe grupy pirenowe są ulokowane: w PLA jedno-, dwu- i trójramiennym wewnątrz makrocząsteczek, a w PLA o większej liczbie ramion – cztero-, pięcio- lub sześciuramiennym na zewnątrz makrocząsteczek. Wzrost liczby ramion prowadzi więc do rozprostowywania liniowych łańcuchów od środka na zewnątrz makrocząsteczki gwiazdzistej. W ten sposób ustalono jaką budowę powinny mieć makrocząsteczkowe gwiazdy (jaką liczbę ramion), aby grupy reaktywne były łatwiej dostępne.

Opracowano warunki kontrolowanej syntezy kopolimerów multiblokowych ϵ -kapolaktonu (C) i l,l-laktydu (LL) ($[(II)x-(cy)]_n$) metodą sekwencyjnej polimeryzacji C i LL, przy zastosowaniu (S)-(+)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylbis(nitrylometilidyno)]-difenolanu izopropoksyglinu ($SBO_2Al-OiPr$), jako inicjatora eliminującego wymianę segmentalną (dotychczas kopolimery multiblokowe $[(II)x-(cy)]_n$ otrzymywano pracochłonną i kłopotliwą metodą sprzęgania reaktywnych oligomerów poli(C) i poli(LL)). Termiczne i mechaniczne właściwości kopolimerów zbadano metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i różnicowej analizy termomechanicznej (DMTA). Wykazano, że kopolimery multiblokowe mają jednofazową morfologię i wytrzymałość mechaniczną charakterystyczną dla poli(C).

Zbadano wpływ czystości oktanianu cynawego ($Sn[O(O)CCH(C_2H_5)C_4H_9]_2$ ($SnOct_2$)) na szybkość polimeryzacji cyklicznych estrów (C i LL) oraz masy molowe produktów (poli(C) i poli(LL)). Zastosowanie $SnOct_2$, który zawiera zanieczyszczenia - zapewne kwas 2-etyloheksylový (1H NMR, ≈ 10 ppm/ δ), powstający w wyniku hydrolizy $Sn[O(O)CCH(C_2H_5)C_4H_9]_2 + H_2O = HO-SnO(O)CCH(C_2H_5)C_4H_9 + HO(O)CCH(C_2H_5)C_4H_9$, w ilości od 20 do 0.3 %-mol, prowadziło do poliestrów o liczbowo średnich masach molowych (M_n) mieszczących się w szerokim zakresie od 2×10^3 do 3×10^5 . Nieznaczny wpływ zanieczyszczeń na szybkość polimeryzacji wytłumaczono kompensującym działaniem H_2O jako (ko)inicjatora i kwasu $C_4H_9CH(C_2H_5)C(O)OH$ jako inhibitora. Opracowano metodę usuwania zanieczyszczeń z $SnOct_2$. Zmierzamy do opracowania efektywnej metody, która może być podstawą wniosku patentowego.

19 Grant MNiI 3 T09A 002 27 pt.: „Synteza i właściwości stereokompleksów polilaktydów o strukturze gwiazdzistej”

(Kierownik grantu dr Tadeusz Biela)

grant realizowany od 30 sierpnia 2004 do 29 sierpnia 2007 r.

W ramach realizacji grantu kontynuowano pracę nad syntezą i badaniem właściwości stereokompleksów PLA gwiazdzistych. W roku sprawozdawczym wykonano syntezę stereokompleksów na podstawie liniowych l-PLA i d-PLA o wielkiej masie molowej ($M_n = 1.2 \cdot 10^5$). Utworzony z nich stereokompleks posłuży jako materiał odniesienia do porównawczej analizy właściwości stereokompleksów PLA gwiazdzistych. Wykonano syntezę gwiazdzistych poli- l-PLA i poli- d-PLA o liczbie ramion 6 i ~ 13 . Na podstawie tych polimerów gwiazdzistych otrzymano odpowiednie stereokompleksy przez wytrącenie roztworu komponentów w CH_2Cl_2 do metanolu oraz przez bezpośrednie stopienie mieszaniny komponentów i starzenie stopu w temperaturze $190^\circ C$. Otrzymano również stereokompleksy mieszane gwiazdzisto-liniowe z wykorzystaniem komponentów gwiazdzistych 6 i ~ 13 ramiennych i PLA liniowego o $M_n \approx 10^4$. Właściwości termiczne stereokompleksów analizowano w skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wykazano, że tylko stereokompleks zbudowany z poli- l-PLA i poli- d-PLA o liczbie ramion ~ 13 jest w stanie przetrwać stopienie i odtworzyć się jako materiał zawierający wyłącznie stereokompleksową frakcję krystaliczną.

Przygotowano do druku dwie publikacje dotyczące analizy polilaktydów gwiazdzistych oraz otrzymywania i właściwości stereokompleksów. W pierwszej pracy analizowano polilaktydy gwiazdziste o złożonej strukturze tzn. różnej liczbie ramion zakończonych drugorzędowymi grupami OH ale także, z pierwszorzędowymi grupami OH (wolnymi lub zablokowanymi) przyłączonymi bezpośrednio do rdzenia gwiazdy. Zachowanie złożonych gwiazdzistych struktur doskonale zgadza się z zachowaniem tych struktur przewidzianych przez teorię chromatografii polimerów na wypełnieniach o małych i dużych porach. W pracy skonfrontowano wyniki doświadczalne ze zmodyfikowaną dla analizowanych polilaktydów teorią (praca już ukazała się drukiem). Dodatkowo przygotowano i opublikowano kilka prac, w których znaczące fragmenty związane są z syntezą, analizą i właściwościami PLA o strukturze gwiazdzistej.

20. Grant MNiI 3 T09A 055 29 pt.: „Synteza i właściwości polimerowych materiałów hybrydowych oraz kopolimerów blokowych, stanowiących składnik polimerowy”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)
grant realizowany od 13 grudnia 2005 do 12 grudnia 2008 r.

Rozpoczęto realizację projektu.

21. Grant MNI nr 7 T08E 044 23 pt.: „Mikro- i nanoskopowa architektura oraz właściwości elektryczne i optyczne materiałów organicznych na podłożach i w matrycach polimerowych dla elektroniki molekularnej”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Jeremiasz Jeszka)

Grant realizowany od 17 października 2002 do 16 października 2005 r.

Zbadano wpływ warunków wylewania strefowego na morfologię warstw bis(etylenodioxy tetratiofulwalenu) BO. BO jest silnym donorem, tworzącym wyjątkowo łatwo metaliczne kompleksy np. z jodem i bromem. Stwierdzono, że zmieniając warunki wytwarzania (rozpuszczalnik, temperatura szybkość przesuwu podłoża) można uzyskiwać zorientowane warstwy BO o różnorodnej morfologii, ciągle lub nieciągle, w szczególności struktury periodyczne (micropatterning). Otrzymane nieprzewodzące warstwy BO mogą być następnie przez działanie parami jodu lub bromu przeprowadzone w odpowiedni sole, wykazujące wysokie przewodnictwo elektryczne. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie komunikatu na międzynarodowej konferencji ECME'05 w Bolonii.

Stwierdzono, że jednym z powodów nieciągłości i periodyczności struktury wytwarzanych warstw jest zakotwiczenie się menisku od podłoża. Przesuwanie się podłoża powoduje zwiększanie naprężenia a następnie odrywanie menisku i jego skokowe przesuwanie się do następnego położenia równowagi. Efekt ten jest może być zmniejszony przez dodanie do rozpuszczalnika polimeru, który stanowi następnie w gotowej warstwie matrycę stabilizującą. Zbadano wpływ dodatku polimeru w stosunku wagowym od 1:1 do 50:1 w stosunku do badanych substancji niskocząsteczkowych – HBC, i barwnika. Otrzymano ich zorientowane struktury w matrycy polimerowej lub w przypadku HBC na powierzchni. Uzyskane wyniki przedstawione zostały na międzynarodowej konferencji IIMM'06 w Lyonie, a także również na Gordon Conference w USA i ECME w Bolonii

22. Grant zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001 pt.: „Materiały polimerowe z odnawialnych surowców-fizykochemiczne podstawy nowych technologii” zadanie „Poprawa własności użytkowych polilaktydu poprzez modyfikację fizyczną”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Andrzej Gałęski)

Grant realizowany od 03 września 2003 do 02 września 2006 r.

Zbadano plastyfikację poli(L-laktydu) (PLA) poli(glikolem propylenowym) (PPG). Zbadano mieszalność PPG o masie cząsteczkowej 425 i 1000 g/mol z PLA oraz właściwości uzyskanych mieszanin. Wykazano, że obecność PPG obniża temperaturę zeszklenia amorficznej fazy PLA i znacznie zwiększa jego zdolność do deformacji plastycznej. PPG masie 425 g/mol miesza się z PLA i jest efektywnym plastyfikatorem zarówno dla amorficznego jak i częściowo-krystalicznego PLA. Plastyfikator ten przyspiesza krystalizację PLA, jednak w mniejszym stopniu niż poli(glikol etylenu) o zbliżonej masie cząsteczkowej.

Efektywna plastyfikacja częściowo-krystalicznego PLA jak również słabszy wpływ na krystalizację PLA czyni z PPG atrakcyjny plastyfikator dla wyrobów grubościennych, w których może dochodzić do krystalizacji.

Pokazano, że deformacja zarówno czystego PLA jak i PLA o zawartości 5 wag. % plastyfikatora podczas jednoosiowego rozciągania, przebiega poprzez generację i propagację rys naprężeniowych. Orientacja PLA w fibrylach rys naprężeniowych ułatwia krystalizację polimeru.

Uzyskane wyniki są przedmiotem publikacji wysłanej do druku oraz zgłoszenia patentowego.

Kontynuowano badania deformacji plastycznej polilaktydu (PLA, 4042D) o strukturze częściowo krystalicznej plastyfikowanego glikolem polietylenowym o masie molowej 1000 (PEG1000). Deformację plastyczną prowadzono w temperaturze 90°C (powyżej T_g próbek) w kanale z tłokiem, t.j. w warunkach uniemożliwiających kawitację dzięki dodatniemu ciśnieniu. Wcześniej, określono eksperymentalnie sposób i warunki termiczne formowania struktury w próbkach do badań deformacji oraz zbadano wpływ starzenia próbek na efekt plastyfikacji. Stwierdzono, że zastosowany PEG1000 skutecznie obniża wartość T_g częściowo krystalicznego polilaktydu (o ok. 25°C przy udziale 10% plastyfikatora), i że wartość T_g nie ulega istotnym zmianom w okresie przechowywania w warunkach otoczenia w okresie do kilku tygodni. Ustalono, że plastyfikator jest rozproszony tylko w fazie amorficznej i wpływa on na przebieg procesu odkształcenia plastycznego polimeru o budowie częściowo krystalicznej. Badano także wpływ

plastyfikacji na niektóre właściwości fizyczne próbek przed- i po ich deformacji plastycznej. Rozpoczęto badania rentgenowskie w celu korelacji stopnia ściśnięcia (odkształcenia) próbki ze zmianami strukturalnymi na poziomach lamelarnym i krystalicznym.

Kontynuowano badania wpływu montmorylonitu na własności dielektryczne polilaktydu. Zbadano własności dielektryczne samego montmorylonitu, oraz próbek nanokompozytów o różnej zawartości nanoglinki. Potwierdzono przypuszczenie, że to obecność nanoglinki jest powodem gwałtownego wzrostu przewodnictwa w wyższych temperaturach, i że jest to związane raczej z przewodnictwem jonowym a nie efektem polaryzacji międzyfazowej Maxwella-Wagnera. Badano również wpływ zimnej krystalizacji na ruchy relaksacyjne, porównując własności dwu rodzajów polilaktydu o różnej zdolności do krystalizacji.

Zbadano również możliwość zastosowania polilaktydu jako matrycy do wytwarzania przewodzących kompozytów polimerowych z „metalami organicznymi”. Stwierdzono, że zastosowanie polilaktydu zamiast najczęściej używanego poliwęglanu pozwala na uzyskanie materiałów o wyższym przewodnictwie przy tym samym stężeniu domieszki. Uzyskane wyniki są częścią publikacji przyjętej do druku w Materials Science.

23. Grant zamawiany MNil 095/T08/2003 pt.: „Materiały polimerowe modyfikowane nanocząstkami”, **zadanie** „Nanokompozyty z wielkotonażowych polimerów PE i PET oraz nanonapełniaczy o strukturze warstwowej”

(Kierownik zadania: prof. dr hab. Andrzej Gałęski)

Grant zamawiany realizowany od 15 grudnia 2003 do 30 września 2006 r.

Opracowano nową metodę otrzymywania nanokompozytów poliolefin z rozwarstwionym montmorylonitem bez zastosowania kompatybilizatora. W przygotowaniu: zgłoszenie patentowe dotyczące nowej metody otrzymywania nanokompozytów Zbadano szereg właściwości kompozycji z LDPE, które wskazują na możliwość zastosowania takiego materiału na opakowania. Stwierdzono, że odkształcenia ścinające nie wpływają na krystalizację nanokompozytów opartych o PET. Dotyczy to zarówno kompatybilizowanych nanokompozytów jak i nanokompozytów wytworzonych przy użyciu środka eksfoliującego. Właściwości mechaniczne nanokompozytów opartych o PET są raczej niezadowolające. Wynika to z degradacji PET w kontakcie z częścią organochemiczną modyfikatora glinki. Uruchomiono stanowisko do badań krystalizacji polimerów poddawanych ścinaniu w stopie i przeprowadzono badania dla polietylenu niskiej gęstości i poli(tereftalanu etylenu) zawierających rozproszony montmorylonit. W przypadku nanokompozytów opartych o LDPE wpływ ścinania na krystalizację zależy od sposobu uzyskania eksfoliacji oraz od masy cząsteczkowej LDPE. Z nanokompozytów LDPE wytworzono metodą rozdmuchu folie o zadowolających właściwościach mechanicznych i wytrzymałości udarowościowej lepszej niż dla odpowiednich czystych polimerów. Badania metodą AFM pokazały, że część płytek glinki zarodkuje krystalizację LDPE w folii. W przygotowaniu są 2 szczegółowe raporty i krótka notatka, o zgodę na publikacje których wystąpimy do koordynatora.

24. Grant MNil nr 3 T08E 022 28 pt.: „Synteza, funkcjonalizacja i właściwości nanocząstek złota”

(Kierownik grantu: dr Paweł Uznański)

Grant realizowany od 1 czerwca 2005 do 31 maja 2008 r.

Celem projektu jest otrzymanie na drodze jednoetapowej reakcji nanocząstek złota (NCz Au) o rozmiarach 8,5-9 nm pokrytych ligandem, a następnie, wykorzystując mechanizm wzajemnej wymiany ligandu z powierzchnią NCz Au, modyfikacja pierwotnego pokrycia NCz pochodnymi ligandu z różnymi grupami funkcyjnymi, np. fotoreaktywnymi. Jako prekursor organometaliczny została wybrana sól oksoniowa złota ($[\text{Ph}_3\text{PAu}]_3\text{OBF}_4$), której rozkład zachodzi w obecności aminy, a jej nadmiar prowadzi do syntezy i stabilizacji NCz Au. Prekursor ten jest szczególnie odpowiedni do prowadzenia syntezy w rozpuszczalnikach organicznych. Realizację projektu rozpoczęto w czerwcu 2005. W tym etapie skoncentrowano się na syntezach prekursora złota oraz nad wyjaśnieniem mechanizmu jego redukcji w obecności pierwszorzędowych amin alifatycznych.

25. Grant MNil nr 3 T08E 007 28 pt.: „Wpływ spletań łańcuchów na odkształcenie i właściwości mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych”

(Kierownik grantu: dr Zbigniew Bartczak)

Grant realizowany od 30 maja 2005 do 29 maja 2008 r.

Wykonano serię badań doświadczalnych oraz obliczenia modelowe potwierdzające wpływ gęstości spleciań w fazie amorficznej PE, modyfikowanej za pomocą obróbki cieplnej i ciśnienia, na odpowiedź mechaniczną materiału częściowo-krystalicznego.

26. Grant MNiI nr 3 T08C 007 28 pt.: „Supertwarde warstwy węglazotku krzemu (SiCN) wytwarzane z nowych prekursorów krzemooorganicznych w selektywnym procesie plazmowym CVD”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Aleksander Wróbel)

Grant realizowany od 29 marca 2005 do 28 marca 2008 r.

Przeprowadzono badania nad wpływem temperatury podłoża na szybkość (r) i wydajność (k) wzrostu warstw węglazotku krzemu (SiCN) w selektywnym procesie plazmowym CVD (RP-CVD). Warstwy SiCN były nanoszone z lotnych prekursorów aminosilanowych, takich jak dimetyloamino dimetylosilan (DMADMS) i bis(dimetyloamino)metylosilan (BDMAMS) w procesie RP-CVD inicjowanym wodorem atomowym generowanym w mikrofalowej plazmie wodorowej. Wyznaczono masowe i grubościowe szybkości i wydajności wzrostu warstwy SiCN dla różnych temperatur podłoża w zakresie $T_S=30-400^\circ\text{C}$. Z otrzymanych dla obu prekursorów zależności temperaturowych r i k wynika, że w przedziale niższych temperatur podłoża $T_S=30-100^\circ\text{C}$ szybkości i wydajności wzrostu warstw SiCN maleją ze wzrostem T_S co dowodzi, że proces RP-CVD jest w tym zakresie temperatury ograniczany desorpcją prekursorów warstwowotwórczych z powierzchni wzrostu. Natomiast w przedziale wyższych temperatur podłoża $T_S=100-400^\circ\text{C}$ szybkości i wydajności wzrostu warstwy SiCN są niezależne od temperatury podłoża i osiągają wartości stałe. W tym zakresie temperatury proces RP-CVD jest ograniczany dyfuzją prekursorów warstwowotwórczych z fazy gazowej do powierzchni wzrostu.

27. Grant promotorski MNiI nr 3 T08E 016 28 pt.: „Kompozyty poli(L-laktydu) z włóknami celulozowymi”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska)-promotorski

Grant realizowany od 1 czerwca 2005 do 31 stycznia 2006 r.

Wytworzono biodegradowalne kompozycje poli(L-laktydu)(PLA) oraz PLA plastyfikowanego poli(glikolem propylenowym) (PPG) z włóknami celulozowymi pochodzącymi z plew owsa i z wyłoków jabłek, w zawartości do 20 % wag. W zależności od składu i krystaliczności matrycy polimerowej uzyskano gamę biodegradowalnych materiałów o zróżnicowanych właściwościach mechanicznych. Dodatek włókien powoduje zwiększenie modułu sprężystości. Obecność 20% wag włókien z plew owsianych powoduje zwiększenie modułu sprężystości od 3.74GPa do 4.96 GPa w przypadku amorficznego PLA i od 4.25GPa do 5.57GPa w przypadku skrytalizowanego PLA. Obecność 5% wag. włókien powoduje zmniejszenie naprężenia na granicy plastyczności i zwiększenie wydłużenia do zerwania amorficznego PLA. Zwiększenie zawartości do 20%wag. skutkuje jedynie dalszym obniżeniem naprężenia na granicy plastyczności. Dodatek włókien wywołuje również obniżenie naprężenia na granicy plastyczności w przypadku amorficznej matrycy PLA plastyfikowanej PPG. Jakkolwiek ze wzrostem zawartości włókien wydłużenie do zerwania plastyfikowanego PLA zmniejsza się, to pozostaje znaczące. Kompozycja PLA z 10% wag.PPG i 20% wag. włókien z plew owsianych ma interesujące właściwości: stosunkowo wysoki moduł sprężystości, 3.22GPa, i duże wydłużenie do zerwania, powyżej 300%. W przypadku skrytalizowanej plastyfikowanej matrycy moduł sprężystości jest mniejszy o 30%, natomiast wydłużenie do zerwania, około 14%, jest dużo mniejsze niż w przypadku matrycy amorficznej.

28. Grant MNiI 3 T08E 059 29 pt.: „Rola ograniczeń przestrzennych w zarodkowaniu krystalizacji polimerów”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Ewa Piórkowska Gałęska)

Grant realizowany od 24 października 2005 do 23 października 2008 r.

Wytworzono kompozycje zawierające nanocząstki złota rozproszone w matrycy izotaktycznego polipropylenu. Rozpoczęto badania krystalizacji w ziarnach izotaktycznego polipropylenu rozproszonych w ataktycznym polistyrenie.

29. Grant promotorski MNIł 3 T09A 020 26 pt.: "Nowe zastosowania spektroskopii NMR w ciele stałym w analizie oddziaływań niekowalencyjnych

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Marek Potrzebowski)

Grant promotorski realizowany od 14 kwietnia 2004 do 13 kwietnia 2005 r.

Zakończone zostały prace związane z zastosowaniem wysokorozdzielczej spektroskopii NMR do zdefiniowania subtelných różnic pomiędzy próbkami kwercetyny pochodzącymi z różnych źródeł oraz analizy wpływu silnych wiązań wodorowych na parametry geometryczne oraz parametry ekranowania atomów węgla ^{13}C .

Projekt dotyczący zdefiniowania struktur polimorficznych N-Benzoilo-L-fenylalaniny za pomocą eksperymentów dwuwymiarowych NMR; ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR, PASS-2D, C7 i POST-C7 został włączony do materiałów opisanych w dysertacji doktorskiej. Obrona pracy doktorskiej dra S. Olejniczaka odbyła się w kwietniu 2005.

30. Grant MNIł 3 T09A 173 27 pt.: "Spektroskopia NMR w ciele stałym – nowe możliwości w badaniach strukturalnych biomolekuł

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Marek Potrzebowski)

Grant realizowany od 29 października 2004 do 28 października 2007 r.

W pracach realizowanych w ramach grantu, w szerokim stopniu wykorzystywaliśmy techniki jedno- i dwuwymiarowe oparte na zjawisko "recouplingu". Zastosowane przez nas eksperymenty C7 i POST-C7 umożliwiają oszacowanie wartości sprzężeń dipolarnych, a tym samym odległości pomiędzy selektywnie znaczonými centrami. W układzie homojądrowym, w warunkach izolowanej pary spinowej ^{13}C - ^{13}C eksperyment ten umożliwia między innymi określenie struktury polimorfów konformacyjnych. Ilościowa analiza widm POST-C7 staje się problematyczna w przypadku interpretacji układów, których nie można zakwalifikować do grupy izolowanych spinów. Przykładem mogą być pochodne trifosforanowe i analiza widm ^{31}P NMR. Z uwagi na 100% zawartość izotopu ^{31}P w przyrodzie niemożliwe jest również rozcieńczenie izotopowe. Do analizy spinów znajdujących się w układzie clusterowym konieczne jest zastosowanie zaawansowanych procedur symulacyjnych. Wykorzystywany przez nas program obliczeniowy SIMPSON tylko częściowo oddaje złożoność badanego przez nas systemu i może być traktowany jako narzędzie dostarczające informacje raczej jakościowe niż ilościowe.

Eksperyment PASS-2D został wykorzystany do zdefiniowania parametrów ekranowania jądra ^{13}C w L-selenometioninie w kontekście ruchów molekularnych łańcucha bocznego zachodzących w sieci krystalicznej. Szczegółowa analiza procesów dynamicznych została wykonana w oparciu o pomiary niskotemperaturowe ^{13}C CP/MAS, pomiary czasów relaksacji ^{13}C T1, ^1H T_{1ρ} i pełną analizę profilu polaryzacji skrośnej. Dane te zostały skonfrontowane z pomiarami rentgenograficznymi wykonanymi po raz pierwszy przez Prof. G. Bujacza na mono-kryształ otrzymanym w naszej pracowni. Pomiary parametrów dynamicznych stały się podstawą do wyjaśnienia mechanizmu przemiany fazowej L-SeMet zachodzącej w temperaturze 313 K.

Problem niskotemperaturowych przemian fazowych był szczegółowo analizowany przy okazji badań rentgenograficznych i NMR związku fosforoorganicznego, 2-tio- (5,5-dimetyl-1,3,2-dioxafosforinanyl) 2'-oxo-dineopentyl- tiosforanu. Ostry punkt przejścia fazowego w temperaturze 203 K, połączony ze zmianą symetrii komórki elementarnej i bardzo wyraźną zmianą obrazu spektralnego widm ^{31}P CP/MAS czyni z tego układu znakomity obiekt, który może być wykorzystywany jako tzw. termometr NMR-owy.

31. Grant zamawiany MNIł 082/T08/2002 pt.: „Mikrosfery polimerowe-materiał do wytwarzania nośników żywych komórek do stosowania w inżynierii tkankowej”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)

grant zamawiany realizowany od 07 marca 2003 do 05 września 2005 r.

Rok 2005 był ostatnim, w którym realizowano badania w ramach wymienionego wyżej projektu. Najważniejszymi osiągnięciami uzyskanymi w tym okresie było opracowanie optymalnej metody wytwarzania poliestrowych rusztowań do hodowli komórek kościotwórczych – rusztowań o kontrolowanej wielkości porów (w zakresie od kilku nanometrów do kilkuset mikrometrów) i o właściwościach mechanicznych bliskich do właściwości beleczkowych fragmentów kości. Wykazano, że rusztowania te zasiedlone ludzkimi osteoblastami stwarzają środowisko dogodne do wytwarzania kolagenu przez te

komórki. Wyniki badań tworzą przesłanki do prowadzenia prac nad otrzymaniem ww wspomnianych rusztowniach struktur koścopodobnych w układach *in-vitro*. Projekt badawczy został zakończony i uzyskał ocenę bardzo dobrą podczas odbioru.

32. Grant zamawiany MNil 070/T09/2001 pt.: „Materiały polimerowe z odnawialnych surowców – fizykochemiczne podstawy nowych technologii” zadanie „Polimery z surowców odnawialnych w układach dyspersyjnych przydatnych do zastosowań medycznych”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)
grant realizowany od 03 września 2003 do 02 września 2006 r.

Opracowano metodę enakapsulacji związków hydrofobowych w nanocząstkach o biodegradowalnym rdzeniu i biokompatybilnej warstwie powierzchniowej. Metoda ta umożliwia enakapsulację małych cząsteczkowych związków hydrofobowych w ilościach do 30% (wagowo) masy nanocząstek.

Określono jakie długości bloków w kopolimerach poli(L-laktyd)-*b*-poliglicydol-*b*-poli(tlenek etylenu) są niezbędne do tego aby otrzymane z nich makromolekularne micelle były trwałe przy niskich stężeniach (równych lub wyższych 10 mg/l). Uzyskano w ten sposób nanocząstki, które podawanie w dawce nie niższej niż 50 mg do układu krwionośnego nie będą ulegały dezintegracji na skutek rozcieńczenia w całej objętości krwi.

Zbadano stabilność nanocząstek z kopolimerów poli(L-laktyd)-*b*-poliglicydol-*b*-poli(tlenek etylenu) w zależności od pH i mocy jonowej środowiska.

INNE GRANTY

Grant ICGEB CPR/04/20 pt „Beta-site APP cleaving enzyme (BACE) as therapeutic target for prevention of Alzheimer's disease”

(Kierownik grantu: doc. dr hab. B. Nawrot)
Grant realizowany od 3 stycznia 2005 r. do 31 grudnia 2007 r.

Przeprowadzono badania wpływu modyfikacji chemicznych w cząsteczkach siRNA na ich zdolność do wywoływania zjawiska RNAi w modelu komórkowym „dual fluorescence assay”. Do badań przetestowano dwie cząsteczki siRNA (G1 i G2) skierowane na mRNA białka zielonej fluorescencji. Wykorzystując sekwencję G2 zaprojektowano i zsyntetyzowano cząsteczki siRNA zawierające modyfikacje zasad azotowych (dihydrourydynę D, pseudouracydynę Ψ i 2-tiouracydynę s2U). Wykazano, że trwałość termodynamiczna i aktywność biologiczna dupleksów siRNA zależy od miejsca i rodzaju wprowadzonej modyfikacji, zaś punktowe wprowadzanie modyfikowanych zasad do cząsteczki siRNA może poprawić aktywność dupleksów, np. przez wywołanie ich asymetryczności. Obecność modyfikowanych nukleozydów, występujących w natywnych RNA, nie powoduje cytotoksyczności dupleksów siRNA.

Zaprojektowano oryginalną cząsteczkę siRNA BAC skierowaną na mRNA ludzkiego białka BACE1 i porównano jej aktywność w komórkach HEK293 z aktywnością siRNA B3 (sekwencja opublikowana w literaturze). Wykazano, że w stężeniu 5 nM cząsteczka B3 (15 % wyciszenia) jest znacznie mniej aktywna niż BAC (42% wyciszenia); nieco mniejszą różnicę aktywności obserwowano dla wyższych stężeń siRNA (30 nM) – B3 (25% wyciszenia), BAC (39% wyciszenia). Wyniki te potwierdzono metodą real time RT-PCR, dla siRNA użytych w stężeniu 30 nM. Cząsteczka B3 wyciszała BACE jedynie w 18 %, zaś cząsteczka BAC w 60%.

Dzięki uzyskaniu z Kinsmen Laboratory of Neurological Research (Kanada) plazmidu fuzyjnego pBACE-GFP opracowano model komórkowy z ekspresją fuzyjnego białka fluorescencyjnego BACE-GFP i użyto go do badań wyciszania genu BACE-GFP wywoływanego przez siRNA B3 i BAC. Wykazano, że cząsteczka BAC jest wyjątkowo aktywnym dupleksem siRNA. W stężeniu 0,100 nM wycisza gen BACE-GFP w około 80 %. Zaobserwowano znaczne różnice w aktywności siRNA skierowanych na mRNA białka BACE, badanych w układzie modelowym (wyciszanie fluorescencyjnego białka fuzyjnego BACE-GFP) i w układzie endogennym (komórki HEK293, detekcja RT-PCR i real time PCR). Ww systemie bardziej zbliżonym do naturalnego aktywne stężenia siRNA stosowanych do transfekcji były nawet 100-krotnie wyższe.

Inne projekty badawcze

Projekt dwustronny polsko-włoski

Podjęto współpracę z zespołem Prof. Sandro Sorbi, z Department of Neurological and Psychiatric Sciences, University of Florence w ramach projektu "Study of the factors of susceptibility in Alzheimer disease", finansowanego przez Włoskie Ministerstwo Współpracy z Zagranicą. Peptydy beta-amyloidowe ($A\beta$) są głównym składnikiem blaszek amyloidowych zidentyfikowanych w mózgach z chorobą Alzheimera. Peptydy te są produktem proteolizy białka prekursorowego APP, zachodzącej pod wpływem beta- i gamma-sekretazy. Funkcję beta-sekretazy spełnia białko BACE1, zaś składnikiem gamma-sekretazy są preseniliny 1 i 2. Poziom $A\beta$ jest zależny od aktywności obu tych sekretaz. Obniżanie ilości białka BACE1 czy presenilin prowadzi do obniżenia poziomu beta-amyloidu, zarówno wewnątrzkomórkowego jak i międzykomórkowego. Za pomocą immunoenzymatycznego testu ELISA wykazano, że w podłożach fibroblastów 14UDS zawierających mutację PS-2 poziom $A\beta_{40}$ obniżył się do ca. 50 % po podaniu siRNA B3 i o ponad 90 % po podaniu DNAzemu KW4. Deoksyrybozym KW4 obniżał także o ok. 50 % poziom wydzielanego pozakomórkowo $A\beta_{40}$ w fibroblastach 4NOV zawierających mutację PS-1. Poziom $A\beta_{42}$ we wszystkich testowanych podłożach był bardzo niski, pomimo, że stężenie $A\beta_{42}$ w fibroblastach AD powinno być bardzo wysokie. Wynik ten najprawdopodobniej był konsekwencją silnej agregacji cząsteczek $A\beta_{42}$, a dostępność epitopów peptydu dla specyficznych przeciwciał była zbyt mała, aby dokonać prawidłowej oceny ilościowej.

Coordination Action PIAM Polymer Injection Advanced Moulding, NMP2-CT-2003-505878 (kier.A.Gałęski)

Na podstawie raportu dotyczącego teorii kinetyki krystalizacji z roku poprzedniego opracowano publikację pt. *Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions*, która została została zaakceptowana do druku w Progress in Polymer Science

Rozpoczęto badania zestalania się polimerów wskutek izotermicznego ściśnięcia. Zestalanie odbywa się jednorodnie w całej objętości materiału bez gradientów struktury.

Zlecenie realizowane w ramach **projektu badawczego 6 PR UE NAIMO** (Kontrakt nr NMP4-CT-2004-500355) (Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 1.11.2004 do 30.03.2006. W ramach powyższego projektu badawczego koordynowanego przez Katedrę Fizyki Molekularnej PŁ w roku sprawozdawczym w Zakładzie zrealizowane było zadanie badawcze pt.: „Synteza oligomerów tiofenu i ich analogów funkcjonalizowanych podstawnikami tiolowymi zdolnymi do wiązania z powierzchniami metali i warstwami organicznymi”. Realizacja tego zadania pozwoliła na opracowanie metod syntezy i otrzymania próbek układów oligotiofenowych funkcjonalizowanych grupami: tiolową i dwutiokarboksylową oraz fosfin i fosfinosiarczków zawierających jako podstawniki układy oligotiofenowe.

INNE ZLECENIA

Badania finansowane przez firmy zagraniczne

GENTA “Stereodefined chimeric oligonucleotides: diastereomerically pure dimeric building blocks and their incorporation via the phosphoramidite chemistry”

Zgodnie z harmonogramem, w roku 2005 kontynuowano prace nad optymalizacją metody syntezy dinukleozydo metanotiofosfonianów i ich 3'-fosfitylacji ze szczególnym uwzględnieniem sekwencji (UP(S)MeC)2'-OMe i TP(S)MeC. Wykonano syntezę 3'-O-(N,N-diizopropylamino β -cyjanoetylo) amidofosforynów diastereomerycznie czystych dinukleozydo (3',5')-metanotiofosfonianów w ilościach zawartych w aneksie do umowy. Preparaty te zostały przekazane do firmy Genta.

Przygotowano dwa sprawozdania okresowe dla firmy Genta oraz sprawozdanie końcowe, które zostało zaakceptowane przez Firmę zgodnie z warunkami umowy. (Manuskrypt zatytułowany: One-Pot Synthesis of Dinucleoside (3',5') methylphosphonothioates and Their Seleno Congeners via the Phosphonotriazolidite Approach wysłany do Synlett).

SPRAWOZDANIE
ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

Wymiana osobowa

Wymiana osobowa

W 2005 roku w CBMiM PAN przebywało 31 pracowników naukowych z zagranicy. Pobyty te realizowane były w ramach:

- wymiany bezdewizowej (finansowanie przez PAN)
- zgłoszeń do programów dotyczących współpracy międzynarodowej na podstawie umów Międzyrządowych (finansowanie statutowe - lista nr 1 KBN)
- programu Europejskiego Laboratorium Stowarzyszonego (LEA) (finansowanie częściowo ze środków statutowych)

Oprócz dłuższych pobytów miały miejsce jednodniowe wizyty naukowców przebywających w Polsce na zaproszenie innych instytutów lub władz centralnych PAN.

Ocena merytoryczna i wnioski

Współpraca naukowa z zagranicą, a szczególnie realizacja wspólnych projektów badawczych w ramach Europejskiego Laboratorium Stowarzyszonego (LEA) odgrywa istotną rolę w realizowaniu programu badawczego CBMiM.

W 2005 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 54 prace.

SPIS

PUBLIKACJI, REFERATÓW, KOMUNIKATÓW

PRACE OPUBLIKOWANE I PRZESŁANE DO DRUKU

Spis publikacji wydrukowanych w 2005 r.:

(z prawej strony tytułu czasopisma podano **wartość IF'2004**)

* oznacza publikację powstałą w kilku zakładach

IF'2004

Monografie, syntezy, podręczniki:

1. A. Galeski
Strength and toughness of crystalline polymer systems
in *Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology*,
Eds. G. H. Michler, F. J. Balta-Calleja, CRC-Taylor&Francis, Boca Raton, 2005, Chapter
5, pp.159-214
2. S. Slomkowski
Characterization of complex polymer systems by fluorescence spectroscopy
in *Chemical Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*,
F. Ciardelli and S. Penczek, eds, Kluwer, 317-335 (2004) – praca nie wymieniona
w ubiegłorocznym sprawozdaniu

Artykuły przeglądowe:

1. J. P. Majoral, M. Zabłocka
Zirconate Complexes. Multifaceted Reagents
New J. Chem., **29**, 32-41 (2005) 2,735
2. J. Drabowicz, J. Łuczak, P. Łyżwa, P. Kiełbasiński, M. Mikołajczyk, Y. Yamamoto,
S. Matsukawa, K.-ya Akiba, F. Wang, P. L. Polavarapu, M. W. Wieczorek
*Some Chiral and Achiral Low- and High-coordinated Selenium and Tellurium Compounds:
Syntheses, Structural Determination and Selected Synthetic Applications*
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **180**, 741-753 (2005) 0,426
3. M. Mikołajczyk
*Asymmetric Cyclopropanation of Chiral 1-Phosphorylvinyl Sulfoxides: A New Approach to
Constrained Analogues of Biologically Active Compounds*
Pure Appl. Chem., **77**, 2091-2098 (2005) 1,449
4. M. Mikołajczyk
*Acyclic and Cyclic Aminophosphonic Acids: Asymmetric Syntheses Mediated by Chiral
Sulfinyl Auxiliary*
J. Organomet. Chem., **690**, 2488-2496 (2005) 1,905
5. G. M. Salamończyk
Reactivity Inside a Selenophosphonate Dendrimer
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **180**, 1051-1056 (2005) 0,426
6. J. Drabowicz, P. Łyżwa, J. Łuczak, B. Dudziński, M. Mikołajczyk, S. Collona, N. Gaggero,
Y. Yamamoto, K.-ya Akiba, T. Girek, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, A. V. Matsnev
*Stable and Dynamic, in situ formed, Diastereomers as Intermediates in Resolutions of
Heteroatom Containing Racemates and Measurements of Enantiomeric Excess Value*
Proceedings of the XX Int. Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures
Separation "Ars Separatoria 2005" June 20-23, 2005, Szklarska Poręba, Poland, str. 15-
19
7. J. Chojnowski
Synthesis of Organofunctional Polysiloxanes of Various Topologies
Organosilicon Chemistry VI, From Molecules to Materials, eds. N. Auner, J. Weis,
Wiley-VCH Weinheim, 2005, Vol. 2, p. 620-627

8. A. Kowalewska, W.A. Stańczyk
Applied Aspects of Chemistry of Tris(trimethylsilyl)methyl and Related Ligands
Education in Advanced Chemistry, Vol. 9, Perspectives of Coordination Chemistry
(A.M. Trzeciak, Ed.), Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 2005,
s. 259-273
9. W. A. Stańczyk
The 70th birth anniversary of Prof. Julian Chojnowski
Polimery, **W 50 (7-8)** 608-609 (2005) 0,676
10. A. Duda, J. Libiszowski, J. Mosnáček, S. Penczek
Copolymerization of Cyclic Esters at the Living Polymer-Monomer Equilibrium
Macromol. Symp., **226**, 109-120 (2005) 0,691
11. A. Duda, A. Kowalski, J. Libiszowski, S. Penczek
Thermodynamic and Kinetic Polymerizability of Cyclic Esters
Macromol. Symp., **224**, 71-84 (2005) 0,691
12. A. Duda, T. Biela, A. Kowalski, J. Libiszowski
Amines as (Co)initiators of Cyclic Esters Polymerization
Polimery, **50**, 501-508 (2005) 0,676
13. S. Penczek, A. Duda, P. Kubisa
Living Ring-Opening Polymerizations of Heterocyclic Monomers
Living and Controlled Polymerization, J. Jagur-Grodzinski ed., Nova Science Publishers,
Inc., New York 2005, 173-212
14. P. Kubisa
Ionic Liquids in the Synthesis and Modification of Polymers
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed., **43**, 4675-4683 (2005) 2,773
15. S. Penczek, J. Pretula, K. Kaluzynski
*Poly(alkylene phosphates): From Synthetic Models of Biomacromolecules and
Biomembranes toward Polymer- Inorganic Hybrids (Mimicking Biomineralization)*
Biomacromolecules, **6**, 547-551 (2005) 3,299
16. M. J. Potrzebowski, S. Kazmierski
*High-resolution solid-state NMR studies of inclusion complexes. New Techniques in Solid-
State NMR*
Top. Curr. Chem., **246** (91-140) 2005 5,283
17. J. Michalski, W. Dabkowski, I. Tworowska
*New Chemistry and Stereochemistry of Organophosphorus Compounds Directed
Towards Biology*
in Phosphorus and Life Chemistry, Y. Zhao ed.: Chapter **11**: (232-255), Pekin, 2005
18. T. Basinska
*Hydrophilic core-shell microspheres: a suitable support for controlled attachment of
proteins and biomedical diagnostics*
Macromol Biosci., **5**, 1145-1168 (2005) 1,549

Artykuły naukowe:

1. T. Gáti, G. Tóth, J. Drabowicz, E. Homer, S. Moeller, H. Duddeck
*Effective Enantiodifferentiation of Spirochalcogenuranes by the Dirhodium Method:
Towards the Determination of Absolute Configurations?*
Chirality, **17**, 40-47 (2005) 1,976
2. Z. H. Kudzin, M. Saganiak, G. Andrijewski, J. Drabowicz
*Oxidation of Phosphocysteine and Phosphonohomocysteine. Synthesis of
Phosphonocysteic and Phosphonohomocysteic Acids*
Polish J. Chem., **79**, 499-513 (2005) 0,640

3. Z. H. Kudzin, R. Depczyński, G. Andrijewski, J. Drabowicz, J. Łuczak
1-(N-Acylamino)alkanephosphonates. P. IV. N-Acylation of 1-Amino-alkanephosphonic Acids
Polish J. Chem., **79**, 529-539 (2005) 0,640
4. P. Balczewski, A. Szadowiak, T. Białas
Two Pathways of Initiation in the Intermolecular Iodine Atom Transfer Addition Reaction (I-ATRA) Initiated by AIBN
Heteroatom Chem., **16**, 246-253 (2005) 0,830
- 5.* W. H. Midura, J. A. Krysiak, M. Cypriak, M. Mikołajczyk, M. W. Wieczorek, A. D. Filipczak
Asymmetric Cyclopropanation of Optically Active (1-Diethoxy-phosphoryl)vinyl p-Tolyl Sulfoxide with Sulfur Ylides: a Rationale for Diastereoselectivity
Eur. J. Org. Chem., 653-662 (2005) 2,426
6. J. Drabowicz, J. C. Martin
Reaction of Orthometallated Perfluorocumyl Alkoxides with Sulfinyl Derivatives: Synthetic and Mechanistic Aspects
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **180**, 1345-1349 (2005) 0,426
7. P. Kiełbasiński, M. Albrycht, M. Mikołajczyk, M. W. Wieczorek, W. R. Majzner, A. D. Filipczak, P. Ciołkiewicz
Synthesis of Chiral Hydroxythiolanes as Potential Catalysts for Asymmetric Organozinc Additions to Carbonyl Compounds
Heteroatom Chem., **16**, 93-103 (2005) 0,830
8. J. Abrunhosa, J. Drabowicz, G. Grach, M. Gulea, M. Hamel, S. Masson, M. Mikołajczyk, M. Vazeux
New Chiral ortho-P,S-Difunctionalized Aromatic Compounds
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **180**, 1267-1272 (2005) 0,426
9. E. Krawczyk-Sójka, K. Owsianik, A. Skowrońska
Regio- and Stereoselective Reactions Between Cyclic Baylis-Hillman Type Adducts and N-Nucleophiles and P-Nucleophile
Tetrahedron, **61**, 1449-1457 (2005) 2,643
10. P. Kiełbasiński, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk, M. Gulea, M. Lemarie, S. Masson
Asymmetric Synthesis of α -Sulfinyl Phosphonates in the Thiolane Series
Tetrahedron: Asymmetry, **16**, 651-655 (2005) 2,386
11. W. H. Midura
Asymmetric Cyclopropanation of Optically Active Vinyl Sulfoxides a New Synthetic Approach to Biologically Active Compounds
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **180**, 1285-1290 (2005) 0,426
12. E. Różycka-Sokołowska, T. Girek, B. Marciniak, V. Pavlyuk, J. Drabowicz, K. Matsumoto
5-(N,N-Diethylamino)-4,6-Diphenyl-1,2,3-Triazine
Acta Crystallographica, Section E, Structure Reports, **E61**, 093-095 (2005) 0,491
13. A. Petrovic, P. L. Polavarapu, J. Drabowicz, Y. Zhang, O. J. McConnell, H. Duddeck
Absolute Configuration of C₂ Symmetric Spiroselenurane: 3,3,3',3'-Tetramethyl-1,1'-Spiro[3H,2,1]-Benzoxaselenole
Chem. Eur. J., **11**, 4257-4262 (2005) 4,517
14. S. Colonna, V. Pironti, J. Drabowicz, F. Brebion, L. Fensterbank, M. Malacria
Enantioselective Synthesis of Thiosulfinates and of Acyclic Alkylidene-thiomonosulfoxides
Eur. J. Org. Chem., 1727-1730 (2005) 2,426
15. M. Mikołajczyk, W. H. Midura, E. Michedkina, A. D. Filipczak, M. W. Wieczorek
Stereoselective Cyclopropanation of (S)-2-(p-Tolylsulfinyl)-2-Cyclopentenone with Sulfur Ylides and α -Halo Carbanions
Helv. Chim. Acta, **88**, 1769-1775 (2005) 1,833

16. A. Jeziorna, B. Krawiecka
The Stereocontrolled Synthesis of Polyfunctional Organosulfur Compounds via Chiral Azetidinium Salts and Epoxyamines
Tetrahedron: Asymmetry, **16**, 1577-1581 (2005) 2,386
17. M. Albrycht, P. Kielbasiński, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, T. Matsuda, T. Harada, K. Nakamura
Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Medium for Enzymatic Kinetic Resolution of P-Chiral Hydroxymethanephosphinates
Tetrahedron: Asymmetry, **16**, 2015-2018 (2005) 2,386
18. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Mikołajczyk, M. A. H. Moelands, B. Zwanenburg, F. P. J. T. Rutjes
Lipase-promoted-dynamic Kinetic Resolution of Racemic β -Hydroxyalkyl Sulfones
Tetrahedron: Asymmetry, **16**, 2157-2160 (2005) 2,386
19. B. Krawiecka, A. Jeziorna
Stereocontrolled Synthesis of 3-Amino-2-Hydroxyalkyl Diphenylphosphine Oxides Mediated by Chiral Azetidinium Salts and Epoxyamines
Tetrahedron Lett., **46**, 4381-4384 (2005) 2,484
20. J. Szawkało, A. Zawadzka, K. Wojtasiewicz, A. Laniewski, J. Drabowicz, Z. Czarnocki
First Enantioselective Synthesis of Antitumour Alkaloid (+)-crispine A and Determination of its Enantiomeric Purity by ^1H NMR
Tetrahedron: Asymmetry, **16**, 3619-3621 (2005) 2,386
21. M. Hamel, G. Grach, J. Abrunhosa, M. Gulea, S. Masson, M. Vazeux, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk
Asymmetric Oxidation of Sulfenates to Sulfinates as a New Route to Optically Active ortho-Phosphorylated Phenyl Sulfoxides
Tetrahedron: Asymmetry, **16**, 3406-3415 (2005) 2,386
22. I. Maciągiewicz, P. Dybowski, A. Skowrońska
A general one-pot synthesis of vinyl-thiiranes and conjugated dienes
Polish J. Chem., **79**, 515-523 (2005) 0,640
23. K. Stec-Michalska, S. Antoszczyk, G. Klupinska, B. Nawrot
Loss of FHIT Expression in Gastric Mucosa of Patients with Family Histories of Gastric Cancer and Helicobacter pylori infection
World J. Gastroenterol., **11**, 17-21 (2005)
24. B. Nawrot, B. Rębowska, K. Cieślińska, W. J. Stec
New Approach to the Synthesis of Oligodeoxyribonucleotide Modified with Phosphorothioates of Predetermined Sense of P-Chirality
Tetrahedron Lett., **46**, 6641-6644 (2005) 2,484
25. M. Warashina, B. Nawrot, S. Obika, L. A. Wozniak, T. Kubawara, T. Imanishi, W. J. Stec, K. Taira
Effect of Modifications on the Intracellular Activity of DNA Enzyme
"Synthetic Nucleic Acids as Inhibitors of Gene Expression: mechanisms Applications and Therapeutic Implications" **2005** Ed. L.M. Khachigian, CRC Press LLC (Hauppauge, NY), pp. 95-113, ISBN 0849330254
26. L.A. Woźniak, M. Góra, M. Bukowiecka-Matusiak, S. Mourgues, G. Pratviel, B. Meunier, W.J. Stec
The P-Stereocontrolled Synthesis of PO/PS-Chimeric Oligonucleotides by Incorporation of Dinucleoside Phosphorothioates Bearing an O-4-Nitrophenyl Phosphorothioate Protecting Group
Eur. J. Org. Chem., 2924–2930 (2005) 2,426
27. R. Nagarajan, K. Kwon, B. Nawrot, W. J. Stec, J. T. Stivers
Catalytic Phosphoryl Interactions of Topoisomerase IB
Biochemistry, **44**, 11476-11485 (2005) 4,008

28. J. L. Clark, L. Hollecker, J. Ch. Mason, L. J. Stuyver, P. M. Tharnish, S. Lostia, T. R. McBrayer, R. F. Schinazi, K. A. Watanabe, M. J. Otto, P. A. Furman, W. J. Stec, S. E. Petterson, K. W. Pankiewicz
Design, Synthesis, and Antiviral Activity of 2-Deoxy-2-Fluoro-2-C-methylcytidine, a Potent Inhibitor of Hepatitis C Virus Replication
J. Med. Chem., **48**, 5504-5508 (2005) 5,076
29. P. Guga, A. Maciaszek, W. J. Stec
Oxathiaphospholane approach to the synthesis of oligodeoxyribonucleotides containing stereodefined internucleotide phosphoroselenoate function
Organic Letters, **7**, 3901-3904 (2005) 4,195
30. K. Misiura, D. Szymanowicz, W. J. Stec
Synthesis of Nucleoside α -Thiotriphosphates via an Oxathiaphospholane Approach
Organic Letters, **7**, 2217-2220 (2005) 4,195
31. E. Zielinska, M. Zubowska, K. Misiura
Role of GSTM1, GSTP1, and GSTT1 Gene Polymorphism in Ifosfamide Metabolism Affecting Neurotoxicity and Nephrotoxicity in Children
J. Pediatr. Hematol. Oncol., **27**, 582-589 (2005) 1,161
32. L. A. Wozniak, M. Góra, M. Bukowiecka-Matusiak, S. Mourgues, G. Pratviel, B. Meunier, W.J. Stec
The P-Stereocontrolled Synthesis of PO/PS-Chimeric L Oligonucleotides by Incorporation of Dinucleoside Phosphorothioates Bearing an O-4-Nitrophenyl Phosphorothioate Protecting Group
Eur. J. Org. Chem., 2924-2930 (2005) 2,426
33. L. A. Wozniak, M. Janicka, M. Bukowiecka-Matusiak
Consequences of P-Chirality in Chimeric 2'-O-Methyloligoribonucleotides with Stereoregular Methylphosphonothioate Linkages
Eur. J. Org. Chem., 5189-5197 (2005) 2,426
34. L. A. Wozniak, M. Janicka, M. Bukowiecka-Matusiak
S_p-Chirality at Phosphorus is Responsible for the B- Like Structure of Hybrid Duplexes of Stereoregular Chimeric Oligonucleotides with RNA
J. Organomet. Chem., **690**, 2658-2663 (2005) 1,905
35. B. Knobloch, D. Suliga, A. Okruszek, R. K. O. Sigel
Acid-Base and Metal-Ion Binding Properties of the RNA Dinucleotide Uridyl-(5'→3')-[5']uridylylate (pUpU³)
Chem. Eur. J., **11**, 4163-4170 (2005) 4,517
36. B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, K. Cieślinska, B. Rębowska, W. J. Stec
Phosphorothioate Modified DNAzymes
Coll. Symp. Series, **7**, 375-378 (2005)
37. B. Nawrot, K. Sipa, K. Widera, S. Antoszczyk, M. Sierant, M. Wójcik, M. Maszewska
Use of small inhibitory nucleic acids for down-regulation of genes involved in Alzheimer's Disease
Proceedings of JMMC, Ed. Medimond s.r.l., Vienna, 49-54 (2005) (abstract in Current Contents)
38. P. Guga, A. Maciaszek, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides Containing Stereodefined Internucleotide Phosphoroselenoate Function
Coll. Symp. Series, **7**, 167-171 (2005)
39. J. Rysz, P. Guga, A. Ciałkowska-Rysz, T. Grycewicz, L. Markuszewski, K. Kujawski, R. Błaszczak, R. Olszewski, M. Luciak, M. Banach
Stężenia aminokwasów w osoczu i granulocytach obojętnochłonnych u pacjentów przewlekle dializowanych
Pol. Merkuriusz Lek. 2005, 19 (114): 769-773

40. W. Fortuniak, K. Rózga-Wijas, J. Chojnowski, F. Labadens, G. Sauvet
Reactions of Tertiary Hydroxylalkylamines with 3-Halogenopropyl Substituted Polysiloxanes. Route to Water Soluble and Amphiphilic Silicones
Reactive and Functional Polymers, **61**, 315-323 (2004) – nie zgłoszony w roku 2004 1,582
41. K. Rózga-Wijas, J. Chojnowski, M. Ścibiorek, W. Fortuniak
Polysiloxane-silica hybrids from novel precursors by the sol-gel process
J. Mater. Chem., **15**, 2383-2392 (2005) 2,721
42. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. Cella, W. Fortuniak, M. Cypryk, J. Kurjata, K. Kaźmierski
Mechanism of the B(C₆F₅)₃ Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies
Organometallics **24**, 6077-6084 (2005) 3,196
43. M. Cypryk
Hydrolysis of Fluorosilanes. A Theoretical Study
J. Phys. Chem., A **109**, 12020-12026 (2005) 2,639
44. T. Ganicz, A. Kowalewska, W. A. Stańczyk, M. Butts, S. Nye, S. Rubinsztajn
A novel organometallic route to phenylethenyl-modified polysiloxanes
J. Mater. Chem., **15**, 611-619 (2005) 2,721
45. A. Kowalewska, W. A. Stańczyk, R. Eckberg
Tris(silyl)trifluoromethanesulfonates and their tetrakis(silyl) analogues as potential catalysts in photoinitiated cationic polymerization
Appl. Catal. A-Gen, **287** (1), 54-59 (2005) 2,378
46. A. Kowalewska
Photoacid catalyzed sol-gel process
J. Mater. Chem., **15** (47), 4997-5006 (2005) 2,721
47. T. Ganicz, T. Pakula, W. Fortuniak, E. Białecka-Florjańczyk
Linear nad hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes
Polymer, **46**, 11380-11388 (2005) 2,433
48. M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Kurjata
Tertiary trisilyloxonium ion and silylenium cation in cationic ring-opening polymerization of cyclic siloxanes
Organosilicon Chemistry VI, From Molecules to Materials, eds. N. Auner, J. Weis, Wiley-VCH Weinheim, 2005, Vol. 1, p. 85-92
49. K. Rózga-Wijas, J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Ścibiorek
Branched Functionalized Polysiloxane-Silica Hybrids
Organosilicon Chemistry VI. From Molecules to Materials, eds. N. Auner, J. Weis, Wiley-VCH Weinheim, 2005, Vol. 2, p. 942-947
50. A. Kowalewska, W. A. Stańczyk
New UV-curable alkoxysiloxanes modified with tris(trimethylsilyl)methyl derivatives
Organosilicon Chemistry VI. From molecules to materials", N. Auner, J. Weis (eds.), Wiley- VCH, Weinheim, Vol. 2, p. 729-733 (2005)
51. W. A. Stańczyk, T. Ganicz, A. Kowalewska, W. Fortuniak
Hybrydowe ciekłe kryształy
Działalność naukowa PAN, **18**, 74-76 (2004) – nie zgłoszony w roku 2004
52. T. Biela, A. Duda, H. Pasch, K. Rode
Star-shaped Poly(L-lactide)s with Variable Numbers of Hydroxyl Groups at Polyester Arms Chain-ends and Directly Attached to the Star-shaped Core – Controlled Synthesis and Characterization
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **43**, 6116-6133 (2005) 2,773

53. M. Danko, J. Libiszowski, T. Biela, M. Wolszczak, A. Duda
Molecular Dynamics of Star-shaped Poly(L-lactide)s in Tetrahydrofuran as Solvent Monitored by Fluorescence Spectroscopy
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **43**, 4586-4599 (2005) 2,773
- 54.* A. Kowalski, J. Libiszowski, T. Biela, M. Cypryk, A. Duda, S. Penczek
Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. Polymerization of ϵ -Caprolactone and L,L-Lactide Coinitiated with Primary Amines
Macromolecules, **38**, 8170-8176 (2005) 3,898
55. J. Mosnáček, A. Duda, J. Libiszowski, S. Penczek
Copolymerization of L,L-Lactide at Its Living Polymer-Monomer Equilibrium with ϵ -Caprolactone as Comonomer
Macromolecules, **38**, 2027-2029 (2005) 3,898
56. W. Radke, K. Rode, A. V. Gorshkov, T. Biela
Chromatographic Behavior of Functionalized Star-shaped Poly(lactide)s Under Critical Conditions of Adsorption. Comparison of Theory and Experiment
Polymer, **46**, 5456-5465 (2005) 2,433
57. M. Bednarek, P. Kubisa
Copolymerization with the feeding of one of the comonomers. Cationic activated monomer copolymerization of epsilon-caprolactone with ethylene oxide
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **43**, 3788-3796 (2005) 2,773
58. T. Biedroń, P. Kubisa
Radical polymerization in a chiral ionic liquid. Atom transfer polymerization of acrylates
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **43**, 3454-3459 (2005) 2,773
59. K. Jankowa, M. Bednarek, S. Hvilsted
Star polymers of styrene and acrylates employing multifunctional initiators
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **43**, 3748-3759 (2005) 2,773
60. S. Maria, T. Biedroń, R. Poli, P. Kubisa
Atom Transfer radical polymerization of methyl Acrylate with Mo^{III} Coordination Compounds as catalysts in ionic Liquids
ACS Polym. Prepr., **46(2)** 158-159 (2005)
61. R. Wódzki, M. Świątkowski, G. Łapienis
Transport and separation properties of poly(oxypropylene) bisphosphates as macroionophores of alkali, alkaline-earth and transient metal cations in a hybrid liquid membrane system
Reactive and Functional Polym., **62**, 195-208 (2005) 1,582
62. S. I. Kozlov, G. V. Rakova, G. Lapienis, and K. S. Kazanskii
Specifics of Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers
Vysokomol. Soedin., Ser. A, **47**, 1782-1790 (2005)
63. G. Łapienis, S. Penczek
One-pot Synthesis of Multibranched Star-Shaped Macromolecules Containing First Arms: Polyglycidol and Second Arms: Poly(ethylene oxides)
Biomacromolecules, **6**, 752-762 (2005) 3,299
64. S. Penczek, J. Pretula, K. Kaluzynski
Synthesis of a Triblock Copolymer: Poly(ethylene glycol)-Poly(alkylene phosphate)-Poly(ethylene glycol) as a Modifier of CaCO₃ Crystallization
J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chem., **43**, 650-657 (2005) 2,773
65. Z. Bartczak, E. Lezak
Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression
Polymer, **46**, 6050-6063 (2005) 2,433

66. Z. Bartczak, M. Kozanecki
Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress-strain behavior
Polymer, **46**, 8210-8221 (2005) 2,433
67. Z. Bartczak
Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part II. Recovery behavior
Polymer, **46**, 10339-10354 (2005) 2,433
68. Z. Bartczak
Influence of Chain Entanglements on Plastic Deformation Behavior of Linear Polyethylene
Macromolecules, **38**, 7702-7713 (2005) 3,898
69. E. Lezak, Z. Bartczak
Experimental study of formation of β and γ phase isotactic polypropylene and their estimation by Wide Angle X-ray Scattering
Fiber and Textiles in Eastern Europe, **13**, 51-56 (2005) 0,225
70. T. Kazmierczak, A. Galeski, A. S. Argon
Plastic deformation of polyethylene crystals as a function of crystal thickness and compression rate
Polymer, **46**, 8926-8936 (2005) 2,433
71. A. S. Argon, A. Galeski, T. Kazmierczak
Rate mechanisms of plasticity in semi-crystalline polymers
Polymer, **46**, 11798-11805 (2005) 2,433
72. T. Kazmierczak, A. Galeski
 α -relaxation in polyethylene as a function of crystal thickness
Proceedings of ESAFORM 2005, Publishing House of the Romanian Academy, Ed. D. Banabic, Bucharest, 2005, pp.801-804, ISBN 973-27-1175-2
73. B. Poon, M. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, S. P. Chum, A. Galeski, E. Piorkowska
Structure and properties of homogeneous copolymers of propylene and 1-hexene
Macromolecules, **38**, 1232-1243 (2005) 3,898
74. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa
Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites
Eur. Polym. J., **41**, 1115-1122 (2005) 1,419
75. Z. Kulinski, E. Piorkowska
Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide)
Polymer, **46**, 10290-10300 (2005) 2,433
76. E. Piorkowska, N. Billon, J. M. Haudin, K. Gadzinowska
Spherulitic structure development during crystallization in confined space. 2. Effect of spherulite nucleation at borders
J. Appl. Polym. Sci., **97**, 2319-2329(2005) 1,021
77. A. Galeski, E. Piorkowska, M. Pluta, Z. Kulinski, R. Masirek
Modyfikacja fizycznych właściwości polilaktydu
Polimery, **50**, 562-569 (2005) 0,676
78. Z. Kulinski, E. Piorkowska
Crystallization and properties of plasticized poly(L-lactide)
Proceedings of ESAFORM 2005, Publishing House of the Romanian Academy, Ed. D. Banabic, Bucharest, 2005, pp.829-832, ISBN 973-27-1175-2
79. M. Pracella, D. Chionna, A. Pawlak, A. Galeski
*Reactive Mixing of PET and PET/PP Blends with Glycidyl Methacrylate-Modified Styrene-*b*-(Ethylene-co-Olefin) Block Copolymers*
J. Appl. Polym. Sci., **98**, 2201-2211 (2005) 1,021

80. A. Pawlak, A. Galeski
Plastic Deformation of Crystalline Polymers. The Role of Cavitation and Crystal Plasticity
Macromolecules, **38**, 9688-9697 (2005) 3,898
81. A. Tracz, G. Ungar
AFM Study of Lamellar Structure of Melt-Crystallized n-Alkane C₃₉₀H₇₈₂
Macromolecules, **38**, 4962-4965 (2005) 3,898
82. C. Tang, A. Tracz, M. Kruk, R. Zhang, D.-M Smilgies, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski
Long-Range Ordered Thin Films of Block Copolymers Prepared by Zone-Casting and Their Thermal Conversion into Ordered Nanostructured Carbon
J. Am. Chem. Soc., **127**, 6918-6919 (2005) 6,903
83. A. Tracz, I. Kucinska, J.K. Jeszka
The Influence of Micro- and Nanoparticles on Model Atomically Flat Surfaces on Crystallization of Polyethylene
Eur. Polym. J., **41**, 501-509 (2005) 1,419
84. W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Mullen
A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzocoronene
Advanced Materials, **17**, 684-689 (2005) 8,079
85. D. W. Breiby, O. Bunk, W. Pisula, T. I. Soiling, A. Tracz, T. Pakula, K. Mullen, M. M. Nielsen
Structure of zone-cast HBC-C₁₂H₂₅ films
J. Am. Chem. Soc, **127**, 11288-11293 (2005) 6,903
86. D. Wostek-Wojciechowska, J. K. Jeszka, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante
The solid-state synthesis of metal nanoparticles from organometallic precursors
J. Coll. Interface Sci., **287**, 107-113 (2005) 1,784
87. I. Błaszczak-Łęzak, A. M. Wróbel, M. P. M. Kivitorra, I. J. Vayrynen
Silicon carbonitride films produced by remote hydrogen microwave plasma CVD using a (dimethylamino)dimethylsilane precursor
Chem. Vap. Deposition, **11**, 44-52 (2005) 2,209
88. A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J. Cotrino, A. R. Gonzalez-Elipse
Deposition of thin films of SiO_xC_yH in a surfatron microwave plasma reactor with hexamethyldisiloxane as precursor
Chem. Vap. Deposition, **11**, 317-323 (2005) 2,209
89. J. Michalski, E. Kucharska, M. Wandas, J. Hanuza, A. Waśkowska, M. Mączka, Z. Talik, S. Olejniczak, M. J. Potrzebowski
Crystal structure, vibrational and NMR studies and chemical quantum calculations of 2-phenylazo-5-nitro-6methyl-pyridine (C₁₂H₁₀N₄O₂)
J. Mol. Struct., **744**, 377-392 (2005) 1,200
90. M. J. Potrzebowski, S. Kaźmierski, S. Olejniczak, J. Heliński, W. Ciesielski and A. Dölle
Comparative Analysis of NMR Spectral Parameters and Molecular Dynamics of 1:6- anhydro, 3:4-tia, 2-O-tosyl-β-D-allopyranose and 1,6:3,4 -dianhydro-2-O-tosyl-β-D-galactopyranose in the solid phase
J. Phys. Org. Chem., **18**, 602-609 (2005) 1,211
91. C. E. Hughes, S. Olejniczak, J. Helinski, W. Ciesielski, M. Repisky, O. C. Andronesi, M. J. Potrzebowski, M. Baldus
Probing structure in the polymorphic domain of the L-enantiomer of N-benzoyl-phenylalanine by means of 2D solid-state NMR spectroscopy and DFT calculations
J. Phys. Chem. B, **109** (49), 23175-23182 (2005) 3,834

92. W. Dabkowski, I. Tworowska, Ł. Kazmierczak, J. Michalski
Studies on the role of DBU in the reaction of P(III)-OAr system with nucleoside
Pol. J. Chem., **3**, 467-472 (2005) 0,640
93. W. Dabkowski, A. Ozarek, I. Tworowska
Highly selective O-phosphitylation of amino alcohols using P^{III} reagents containing 4-nitro and 2,4-dinitroaryloxy groups
New J. Chem., **29**, 1396-1399 (2005) 2,735
94. W. Dabkowski, I. Tworowska
Synthesis of Phosphorofluoridates and Phosphorofluoridothioates via Phosphoramidite Approach
Org. Biomol. Chem., **3**, 866-874 (2005) 2,194
95. W. Dabkowski, J. Michalski
A Novel Approach to Synthesis of Nucleotides and Their Structural Analogues via Tricoordinate Phosphorus Reagents
Collection Symposium Series, **7**, 39-46 (2005)
96. S. Jankowski, K. Huben, P. Paneth, W. Ciesielski, L. D. Quin, B. Vokal, T. Dolenc
Solid-state CP/MAS P-31NMR in studies of the aminophosphonic acids and esters in marine animals
Pol. J. Chem., **79 (3)**, 573-581 (2005) 0,640
97. B. Goetzendorf-Grabowska, H. Królikowska, M. Gadzinowski
Zastosowanie mikrosfer polimerowych jako nośników nowych właściwości wyrobów włókienniczych
Fibres and Textiles East Europe, **4**, 62-64 (2004) – praca nie wymieniona w ubiegłorocznym sprawozdaniu 0,225
98. J. Poznanski, J. Szymanski, T. Basinska, S. Slomkowski, W. Zielenkiewicz
Aggregation of aqueous lysozyme solutions followed by dynamic light scattering and ¹H NMR spectroscopy
J. Mol. Liquids, **121**, 21-26 (2005) 1,057
99. J. Szymanski, T. Basinska, S. Slomkowski, W. Zielenkiewicz
Microcalorimetric, volumetric and dynamic Light scattering studies on nucleating ovalbumin solutions
J. Mol. Liquids, **121**, 58-61 (2005) 1,057
100. A. Azioune, F. Siroti, J. Tanguy, M. Jouini, M. M. Chehimi, B. Miksa, S. Slomkowski
Interactions and conformational changes of human serum albumin at the surface of electrochemically synthesized thin polypyrrole films
Electrochim Acta, **50**, 1661-1667 (2005) 2,341
101. T. Basinska, M. Wisniewska, M. Chmiela
Principle of a New Immunoassay Based on Electrophoretic Mobility of Poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol) Microspheres. Application for Determination of Helicobacter pylori IgG in Blood Serum
Macromolecular Biosci., **5**, 70-77 (2005) 1,549
102. W. Jakubowski, J.-F. Lutz, S. Slomkowski and K. Matyjaszewski
Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. 1. Synthesis via Atom Transfer Radical Polymerization and Anionic Ring Opening Polymerization
J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chem., **43**, 1498-1510 (2005) 2,773
103. S. Slomkowski, M. Gadzinowski, S. Sosnowski, C. de Vita, A. Pucci, F. Ciardelli, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski
Biodegradable Nano- and Microparticles with Controlled Surface Properties
Macromol. Symp., **226**, 239-252 (2005) 0.691

104. S. Slomkowski, M. Gadzinowski, S. Sosnowski, I. Radomska-Galant
Poly lactide containing nanoparticles - new carriers of active compounds
Polimery, 50, 546-554 (2005) 0,676
105. S. Sosnowski, S. Slomkowski
Scaffolds for cell cultures produced from nano- and microparticles
Engineering of Biomaterials, 8, 214-216 (2005)
106. M. Gadzinowski, S. Sosnowski, S. Slomkowski
Poly(L,L-lactide) and poly(L,L-lactide-co-glycolide) microparticles by dialysis
e-Polymers, 084, 1-12 (2005) 1,336

d. Referaty:

d.1. Referaty plenarne lub sekcyjne – duże konferencje międzynarodowe (oraz Zjazd PTChem)

1. M. Mikołajczyk
Basic Phosphorus Stereochemistry: A Shift to Biology
The First Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, October 26-28, 2005, Miyajima-guchi, Hiroshima, Japan
2. M. Mikołajczyk
Phosphonates in the Synthesis of Biologically Active and Natural Products
XIV International Conference of Phosphorus Compounds, June 27 – July 1, 2005, Kazań, Russia
3. P. Kiełbasiński
Hydrolase-promoted Syntheses of Chiral Heteroorganic Compounds
Biotrans 2005, July 3-8, 2005, Delft, Holandia
4. B. Nawrot
Use of small inhibitory nucleic acids for down-regulation of genes involved in Alzheimer's Disease
Joined Meeting on Medicinal Chemistry, Vienna, Austria, 20-23 czerwca 2005
5. B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, K. Cieślinska, B. Rębowska, M. Sobczak, O. Michalak, W. J. Stec
Activity of nucleic acid nucleases in the presence of metal ions
Xth International Symposium on Bioinorganic Chemistry, Challenge for New Generation, Szklarska Poręba, Poland, 20-25 września 2005
6. P. Guga, M. Boczkowska, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Nawrot, S. Antoszczyk, W. J. Stec
DNA-RNA World: What We Have Learned from Sugar-Phosphate Backbone Modifications?
40th IUPAC Congress; 14 sierpień 2005, Beijing, China
7. J. Chojnowski
Synthesis of Functional Siloxane Copolymers of Various Topologies and Well defined Structure
10th All Russian Conference – Organosilicon Compounds, Synthesis, Properties, Application
Moscow, 26-30 May 2005, Abstract p. 5.
8. W.A. Stańczyk, A. Kowalewska
Tris(silyl)methyl Type Substituents and Materials Chemistry
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days), Wurzburg 2005, Abstracts, p. 89.
9. S. Penczek
Polymers with phosphodiester bonds: from models of biopolymers to liquid membranes
European Polymer Congress 2005, 27.06-01.07.2005, Moskwa, Rosja
10. S. Penczek
Polymer- Inorganic Hybrids with Poly(alkylene phosphate) polymers
1st IUPAC Conference on Novel Polymer Materials, 15-22.10.2005, Shanghai, Fudan University, Chiny

11. S. Penczek
Unified Mechanism of Cyclic Ester Polymerization
Gordon Research Conference, 16-24.06.2005, Boston, USA
12. A. Duda
Progress In Polymerization of Cyclic Esters: Mechanism and Synthetic Applications
17th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP 2005, 12-28.10.2005, Goa, Indie
13. P. Kubisa, T. Biedroń
Controlled Polymerizations in Ionic Liquids
17th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP 2005, 12-28.10.2005, Goa, Indie
14. A. Galeski, A. Pawlak
Nanoscale cavitation and other mechanisms of plastic deformation of crystalline polymers
III Congress of European Polymer Federation, Moscow, Russia, June 27-July 2, 2005
15. A. Galeski, T. Kazmierczak
 α -relaxation in polyethylene as a function of crystal thickness. Its role in crystal plasticity
8th International ESAFORM Conference on Material Forming, Cluj-Napoca, Romania, April 27-29, 2005
16. W. Dabkowski, J. Michalski
Novel Unexpected Aspects of Arbuzov Reaction
XIV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, Kazan, Russia, 27 czerwca- 1 lipca 2005
17. S. Słomkowski
Self-assembly of nano- and microspheres at solid-liquid interfaces
Europolymer Conference 2005 (EUPOC 2005) - Polymers in nanoscience and nanotechnology, Gargnano (Brescia), Italy, May 29 - June 3, 2005
18. S. Słomkowski
Assemblies of nano and microspheres at solid-liquid interfaces
European Polymer Congress 2005, Moscow, June 27 - July 1, 2005. Abstracts on CD
19. S. Słomkowski
Hybrid polymeric materials for medical applications
E-MRS 2005 Fall Meeting, Warsaw, 5-9 September, 2005, Book of Abstracts, 123
20. S. Słomkowski
Polymeric scaffolds for tissue engineering structures by assembly of microparticles
Symposium on Functional Polymer Particles and Particle-Assemblies, Yokohama, 21-22 November, 2005, Workshop abstracts
21. W. J. Stec
Where Chemistry Meets Life Science
XLVIII Zjazd PTChem i SliTPCh, Poznań, 18-22 września 2005
22. J. Chojnowski
Silikokationy jako nietrwałe produkty pośrednie w reakcjach podstawienia przy centrum krzemowym
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005, Materiały Zjazdowe S1-W1.
23. P. Kubisa
Procesy kontrolowanej polimeryzacji w cieczach jonowych
XLVIII Zjazd PTChem, Poznań, 18-22.09.2005
24. S. Penczek
Nowe Procesy Łańcuchowe: Polimeryzacja z Chwilową Dezaktywacją Nośników Łańcucha
XLVIII Zjazd PTChem, Poznań, 18-22.09.2005

d.2. Pozostałe referaty na konferencjach międzynarodowych

1. M. Mikołajczyk
Basic Phosphorus Stereochemistry: A Shift to Biology
International Symposium on Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, October 15, 2005, Łódź, Poland
2. M. Mikołajczyk
How Organic Chemists Search for New Drugs
New Technologies and Ethics in Medicine, May 26-28, 2005, Słok, Poland
3. P. Bałczewski
Synthesis of the Nonimmobilized and Argo-Gel[®]-OH Immobilized P-Chiral Methylphosphonates Derived from α -Hydroxyacids
V International Symposium Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, November 25, 2005, Częstochowa
4. J. Drabowicz
Stable and Dynamic, in situ formed, Diastereomers as Intermediates in Resolutions of Heteroatom-containing Racemates and Measurements of Enantiomeric Excess Value
The XXth International Symposium on Physico-chemical Methods of the Mixtures Separations “Ars Separatoria 2005”, June 20-23, 2005, Szklarska Poręba
5. B. Nawrot
Antisense approach for drug design
Regional Scientific Conference of the Societas Humboldtiana Polonorum (SHP) Lodz under „Humboldt Kolleg“ program of Alexander von Humboldt Foundation, New Technologies and Ethics in Medicine, 26-28 maj 2005, Słok
6. B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, K. Cieślińska, B. Rębowska, W. J. Stec
Phosphorothioate modified DNAzymes
XIII Symposium on the Chemistry of Nucleic Acids Components
Czechy, Spindleruv Mlýn, 3-9 września 2005
7. P. Guga, M. Boczkowska, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Nawrot, S. Antoszczyk, W. J. Stec
Stereochemistry of phosphorothioate internucleotide bond makes a difference – new thermally stable PS-DNA/RNA complexes
International Symposium on Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology - 25 Years Later, 15 października 2005, Łódź
8. J. Chojnowski
Polycondensation and Polymerization Routes to Polysiloxanes
II International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka (Rzeszów), 8-10 August 2005
Abstract p. W-1
9. A. Duda
Controlled Synthesis and Characterization of Star-shaped Poly(L-lactide)s
European Polymer Congress 2005, 27.06-01.07.2005, Moskwa, Rosja, (Short Abstracts o.1.4.3, str. 39)
10. P. Kubisa, T. Biedroń
Controlled Polymerizations in Ionic Liquids
1st International Symposium on Ionic Liquids (COIL), 19-22.06.2005, Salzburg, Austria
11. P. Kubisa
Polymer Science in CMMS
2nd European Polymer Federation Workshop of Young European Scientists – YES 2005, 13-18.09.2005, Kraków

- 12 Z. Bartczak
Plastic deformation and orientation in semicrystalline polymers by plane-strain compression and rolling
23rd Discussion Conference 'Current and Future Trends in Polymeric Materials, Prague, 26-29.06. 2005
- 13 A. Galeski, A. Pawlak
Nanoscale cavitation and other mechanisms of plastic deformation of crystalline polymers
19th Symposium 'Deformation Mechanisms in Micro- and Nanostructured Polymers', Halle, Germany, 19-20 May, 2005
- 14 A. Galeski, A. Pawlak
Competition of crystal plasticity and growth of nanocavities in crystalline polymers during deformation
International Seminar on Nanomaterials – Simulations and Experiments, Lodz, Poland, 15-16 April, 2005
- 15 T. Kazmierczak, A. Galeski, A. S. Argon
New dislocation mechanisms of plastic deformation of crystalline polymers
International Seminar on Nanomaterials – Simulations and Experiments, Lodz, Poland, 15-16 April, 2005
- 16 E. Piorkowska, A. Galeski, A. Pawlak, J. Morawiec, M. Slouf, B. Monasse, J. M. Haudin
Crystallization of polyolefin/montmorillonite nanocomposites
International Seminar on Nanomaterials – Simulations and Experiments, Lodz, Poland, 15-16 April, 2005
- 17 J. K. Jeszka, S. Kadłubowski, P. Ulanski
Monte Carlo simulation of nanogel formation by intrachain crosslinking
International Seminar on Nanomaterials - Simulations and Experiments, Łódź, Poland, 15-16 April 2005
- 18 A. Tracz
Polyethylene crystallization by lamellar thickening growth under normal pressure, at polymer melt/atomically flat substrate interface
MPG MOEL– Symposium, Science and Art in Europe, Polymers: Materials in Nature and in Advanced Technologies, Berlin / Dresden, 22–25. 05 .2005
- 19 A. Tracz, I. Kucinska, J. K. Jeszka
Lamellar thickening growth of polyethylene at polymer melt/atomically flat substrate interface under normal pressure
European Discussion Meeting on Polymer Crystallization Crystallization, Waldau/Hochschwarzwald Germany, October, 05-08.10.2005
- 20 G. Boiteux , M. Chouiki, J. Davenas, C. Boullanger, G. Seytre, P. Cassagnau, J. Ulanski, A. Mierczynska, Y.V. Mamunya, P. Pissis, and J.K. Jeszka
Elaboration of conductive polymer composites: overview
ERPOS X, International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids and Polymers, Cargese, Corse, France, 10-15 July 2005
- 21 W. Dabkowski, J. Michalski A. Ozarek.
Trimethylhalogenosilanes and trimethylsilyltrifluoromethane sulfonate. New Efficacious activators and reagents in Malatesta-Arbuzov type reactions.
II Międzynarodowa Konferencja Polimery Krzemooorganiczne, Jasionka, 8-10 sierpnia 2005
- 22 W. Dabkowski J. Michalski
A Novel Approach to Synthesis of Nucleotides and Their Structural Analogues via Tricoordinate Phosphorus Reagents
Chemistry of Nucleic Acid Components, XIIIth Symposium, Spindleruv Mlyn, Czech Republic, 3-9 września 2005

- 23 S. Słomkowski
Polystyrene-core-polyglycidol-shell latex particles at solid-liquid interfaces
International Symposium - Particles and polyelectrolytes at interfaces, Cracow, May 22-25, 2005,
Book of Abstracts, p37
- 24 S. Słomkowski
Polymeric hybrid materials - fabrication, properties and selected medical applications
Workshop on Polymeric Biomaterials, Lodz, 26-28 September 2005, Workshop abstracts, p.11
- 25 S. Słomkowski
Scaffolds for cell cultures produced from nano- and microparticles.
XV Conference on Biomaterials in medicine and veterinary Medicine, Rytro, 13-16 October, 2005

d.3. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną

- 1 M. Mikołajczyk
Asymmetric Cyclopropanation of Chiral 1-Phosphorylvinyl Sulfoxides: A New Approach to Constrained Analogues of Biologically Active Compounds
Uniwersytet w Münster i Dortmund, Niemcy
- 2 M. Mikołajczyk
Acyclic and Cyclic Aminophosphonic Acids: Asymmetric Syntheses Mediated by Chiral Sulfinyl Auxiliary
Uniwersytet w Tokio, Japonia
- 3 M. Mikołajczyk
Acyclic and Cyclic Aminophosphonic Acids: Asymmetric Syntheses Mediated by Chiral Sulfinyl Auxiliary
Uniwersytet w Osaka, Japonia
- 4 M. Mikołajczyk
Asymmetric Cyclopropanation of Chiral 1-Phosphorylvinyl Sulfoxides: A New Approach to Constrained Analogues of Biologically Active Compounds
Uniwersytet w Gifu, Japonia
- 5 M. Mikołajczyk
Acyclic and Cyclic Aminophosphonic Acids: Asymmetric Syntheses Mediated by Chiral Sulfinyl Auxiliary
Uniwersytet w Wakayama, Japonia
- 6 J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Applications
Uniwersytet w Sendai, Japonia
- 7 J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Applications
Uniwersytet w Hirosaki, Japonia
- 8 J. Drabowicz
Some Chiral and Achiral Selenium and Tellurium Compounds
Tokyo Institute of Technology, Japonia
- 9 J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Applications
Tokyo Agriculture University, Japonia
- 10 J. Drabowicz
Some Chiral and Achiral Selenium and Tellurium Compounds
Gifu Pharmaceutical University, Japonia

- 11 J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Applications
Uniwersytet w Gandawie, Belgia
- 12 B. Nawrot
BACE1 as therapeutic target for Alzheimer's disease treatment
University of Florence, 8 czerwca 2005
- 13 W. J. Stec
Possibility of Application of Oxathiaphospholane Methodology to the Synthesis of Oligonucleotides with Stereodefined N3'-PS-O5' Internucleotide Linkage
Geron Inc., Palo Alto, CA, USA, 7 listopad 2005
- 14 W. J. Stec
Oxathiaphospholane Ring Opening Condensation as a New Route to Phosphorylation/Phosphorothioylation/Phosphoroselenoylation
UCSF Medical School, San Francisco, CA, USA, 8 listopad 2005
- 15 W. J. Stec
Unusual Stability of Triple Helical Structure of Complexes Formed Between Polypurine PS-Oligonucleotides and Two Complementary RNA Strands
Applera Corporation, Foster City, CA, USA, 9 listopad 2006
- 16 W. J. Stec
Novel Class of Antiviral/Anticancer Nucleoside Prodrugs
TriLink Biotechnologies, Inc., San Diego, CA, USA, 10 listopad 2005
- 17 M. Cypryk
Gradient siloxane copolymers – synthesis, properties and applications
Technische Universität, Graz, 16 listopada 2005
- 18 T. Ganicz
Silicon based polymeric liquid crystals
Université Paris XII, 2005
- 19 W. A. Stańczyk
Applied Aspects of [tris(trimethylsilyl)methyl] chemistry
Laboratoire de Recherche sur les Polymères, CNRS-UMR 7581, Thiais (Université Paris 12) 2005
- 20 A. Duda
Stereocontrolled Polymerization of Racemic Lactide
Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Słowacja
- 21 Z. Bartczak
The effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of linear polyethylene
Instytut Chemii Fizycznej Rosyjskiej AN, Moskwa, 24.11.2005
- 22 E. Piorkowska
Crystallization, structure and properties of poly(L-lactide) plasticized with poly(ethylene glycol).
Case Western Reserve University, Cleveland, OH, USA, March 22, 2005
- 23 A. Pawlak
Plastic deformation of semicrystalline polymers. Role of cavitation and crystal plasticity
Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Praga, Czechy, Sept.14, 2005
- 24 A. Galeski
Plastic resistance of PE crystals as a function of their thickness and deformation rate,
Case Western Reserve University, Cleveland, USA, March 21, 2005
- 25 A. Galeski
Competition between Crystal Plasticity and Cavitation in Crystalline Polymers
Ecole Nationale des Artes et Metiers, ENSAM, Paris, Nov.24, 2005

- 26 A. Tracz
Unusual crystallization phenomena at polymer-substrate interface.
Department of Engineering Materials; University of Sheffield, Feb.13, 2005
- 27 A. M. Wróbel
Thin film coatings deposited by remote plasma CVD from organosilicon precursors
University of Turku, Finlandia, Apr. 28, 2005
- 28 I. Błaszczak-Łęzak
Silicon carbonitride films produced by remote hydrogen plasma microwave plasma CVD using tris(dimethylamino)silane precursor
Instituto de Cienca de Materiales de Sevilla CSIC, Universidad de Sevilla, Hiszpania, Oct. 10, 2005
- 29 S. Słomkowski
Nano and microspheres for diagnostic applications
Shanghai University, Shanghai, China, 07.11.2005
- 30 S. Słomkowski
Biodegradable external stimuli sensitive nanoparticles
Changchung Institute of Chinese Academy of Sciences, Changchung, China, 10.11.2005
- 31 S. Słomkowski
Dispersion polymerization of cyclic ester
Kobe University, Kobe, Japan, 24.11.2005
- 32 S. Słomkowski
Scaffolds for cell cultures from polyesters nano and microparticles
Ecole Normale Supérieure Lyon, Lyon, France, 16.12.2005

d.4. referaty - konferencje krajowe:

- 1 B. Nawrot
Proteazy aspartyłowe w chorobie Alzheimerera
Szkoła Wiosenna Polskiego Towarzystwa Badań Układu Nerwowego oraz Komitetu Neurobiologii Polskiej Akademii Nauk przy współpracy z II Kliniką Neurologiczną Instytutu Psychiatrii i Neurologii w Warszawie „Genetyczne Podstawy Chorób Neurodegeneracyjnych”, 11 marca 2005
- 2 L. A. Woźniak
Sole rtęcioorganiczne – katalizatory i reagenty w chemii fosforu
XLVIII Zjazd PTChem i SliTPCh, Poznań, 18-22 września 2005
- 3 K. Sipa, M. Maszewska, J. Kaźmierczak, E. Sochacka, B. Nawrot
Silencing activity of chemically modified siRNA
XL Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Lublin, 19-23. 09. 2005; Acta Biochim. Pol. **52**, Suppl. 1/2005, L2.9
- 4 E. Gendaszewska-Darmach, M. Koziółkiewicz, M. Maszewska
Starvation of Hela cells increases the expression of P2Y₆ receptor and enhances pyrimidine nucleotides-induced cellular proliferation
XL Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Lublin, 19-23.09.2005
- 5 J. Chojnowski
Jony siliłoniowe i sililoksoniowe jako nietrwałe produkty pośrednie
VIII Ogólnopolskie Sympozjum „Postępy w Chemii Połączeń Heteroorganicznych”, Łódź, 24 listopada 2005 r.
- 6 M. Cypriak, B. Delczyk
Nowe siloksanowe kopolimery gradientowe
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005, Materiały Zjazdowe, S4-W6

- 7 S. Penczek
Polimery ze Źródeł Odnawialnych
XLVIII Zjazd Naukowy PTChem i SIITPChem., Poznań, 18-22.09.2005 (Materiały Zjazdowe S4-K19)
- 8 R. Szymański
Numeryczne modelowanie procesów z udziałem polimerów rozgałęzionych
XX Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Postęp w chemii i fizyce polimerów”, Łódź, 10.05.2005
- 9 S. Penczek, T. Biela, A. Duda, A. Kowalski, J. Libiszowski
Polilaktyny – Rozgałęzione i Gwiaździste
XLVIII Zjazd Naukowy PTChem i SIITPChem., Poznań, 18-22.09.2005 (Materiały Zjazdowe S4-K20)
- 10 M. J. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym - czy warto się nią zajmować?!
Zimowy Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem (Politechnika Warszawska), 10 grudnia 2005
- 11 M. J. Potrzebowski
Polimorfizm połączeń bioorganicznych – badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem w Poznaniu, 18-22 września 2005

d.5. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych

- 1 M. Mikołajczyk
Interdisciplinary Research in the Center of Molecular and Macromolecular Studies of the Polish Academy of Sciences
Akademia im. Jana Długosza, Częstochowa, 11 Stycznia 2005
- 2 B. Nawrot
Terapeutyczne kwasy nukleinowe
Łódzki Oddział Towarzystwa Farmaceutycznego, 7 kwietnia 2005
- 3 A. Okruszek
Magnetyczny rezonans jądrowy w medycynie
V Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki, Łódź, 18-25 kwiecień 2005
- 4 M. Koziolkiewicz
Nobel 2004 z dziedziny chemii: "Komu bije dzwon" - system kontrolowanej degradacji białek zależnej od ubikwityny i proteosomu
V Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki, Łódź, 18-25 kwiecień 2005
- 5 J. Chojnowski
Synteza sfunkcjonalizowanych polimerów krzemoorganicznych i ich zastosowanie do generacji złożonych struktur makromolekularnych
Wykład na zaproszenie Oddziału Łódzkiego PTChem, 13 grudnia 2005.
- 6 M. Cypryk
Zastosowanie obliczeń kwantowo-mechanicznych w badaniach magnetycznego rezonansu ^{29}Si NMR
Szkoła Spektroskopii NMR: Współczesne metody obliczeniowe w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego - teoria i zastosowania, Łódź, 9 maja 2005
- 7 W. Stańczyk, A. Kowalewska
Zastosowanie układów trisilowych w chemii polimerów
Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2005
- 8 A. Duda
Controlled Polymerization of Lactides: Star-shaped Polymers and Stereocomplexes
European Graduate College: Advanced Polymer Materials, Politechnika Gliwicka, Gliwice, 20.05.2005

- 9 S. Penczek
Nowe Procesy Polimeryzacji
Referat na 50-lecie czasopisma „Polimery”
- 10 A. Gałęski
Odkształcenie plastyczne kryształów polietylenu.
Akademia Techniczno-Humanistyczna, Bielsko-Biała, 4 listopada, 2005
- 11 P. Uznański
Oxidative degradation and spontaneous aggregation of photochromic spirooxazines and spiropyrans
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa, 21.10.2005
- 12 M. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym - nowe możliwości w badaniach strukturalnych
IChO PAN Warszawa, 15 kwietnia 2005
- 13 S. Słomkowski
Mikrosfery polimerowe do zastosowań w diagnostyce
Politechnika Warszawska, Warszawa, 19 stycznia 2005

e. Komunikaty:

e.1. komunikaty - konferencje międzynarodowe:

- 1 B. Nawrot, K. Sipa, M. Maszewska, E. Sochacka, W. J. Stec
Induction of RNAi by chemically modified siRNAs
Symposium, Colorado, USA, styczeń 2005
- 2 P. Guga, A. Maciaszek, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Oligodeoxyribonucleotides Containing Stereodefined Internucleotide Phosphoroselenoate Function
XIII. Symposium on the Chemistry of Nucleic Acid Components, Czechy, Spindleruv Mlýn, 3-9 września 2005.
- 3 K. Stec-Michalska, A. Krakowiak, L. Pęczek, G. Klupińska, J. Chojnacki, B. Michalski, B. Nawrot
Fragile histidine triad protein expression in the gastric mucosa of cigarette-smoking patients infected with Helicobacter pylori
13th United European Gastroenterology Week, Copenhagen, Denmark, 14-19 października 2005; abstract in Gut, Suppl. 1, **57**, A22 (OP-G-87)
- 4 P. Guga, M. Boczkowska, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Nawrot, S. Antoszczyk, W. J. Stec
Oligodeoxyribonucleotide phosphorothioates of special design „arrest” mRNA into thermally stable complexes
Biophysical Chemistry Meets Molecular Medicine, 1-4 czerwiec, 2005, Sesimbra, Portugal
- 5 K. Sipa, B. Nawrot
GFP gene silencing activity of chemically modified siRNAs
ICGEB Workshop „Eucaryotic Gene Expression Systems”, New Delhi, 5-16 grudnia 2005
- 6 J. Chojnowski, W. Fortuniak, K. Rózga-Wijas, M. Ścibiorek, A. Grzelka, U. Mizerska
Amphiphilic Polysiloxanes of Branched Structures and Polysiloxane-Silica Hybrids with Pendant Ionic Groups
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry, ISOS XIV, Würzburg, Germany, 31 Jul – 5 Aug 2005, Abstracts, SL, p. 55
- 7 J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, J. Cella, W. Fortuniak, M. Cypryk, J. Kurjata, K. Kaźmierski
Kinetics and mechanism of the reaction of silyl hydrides with alkoxyxilanes catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days) Würzburg 2005, Abstracts, SL, p. 95

- 8 S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata
New Process Leading to Cleavage of Siloxane Bond and Formation of Dimethylsiloxane
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days),
Würzburg 2005, Abstracts, SL 75, p. 107
- 9 S. Rubinsztajn, J. Cella, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata
Processes Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)borane
II International Conference on Organosilicon Polymers, Rzeszów-Jasionka 2005, Abstracts, W-5,
p. 8
- 10 M. Baško
Segmented polymer networks: precursor materials for potentiometric sensors
Workshop „Bilateral collaboration in Supramolecular, Macromolecular and Lanthanide Chemistry,
Leuven (Belgia) 30.03–2.04.2005
- 11 R. Wódzki, M. Świątkowski, G. Łapienis
*Separation of cations with poly(oxyethylene) diphosphoric and dicarboxylic acids as
macroionophores in hybrid liquid membrane systems*
Membrane Science and Technology Conference “Permea 2005”, 18-22.09.2005, Polanica Zdrój,
Poland, (Book of abstracts, str. 131)
- 12 Z. Kulinski, E. Piorkowska
Crystallization and Properties of Plasticized Poly(L-lactide).
8th International ESAFORM Conference on Material Forming, Cluj-Napoca, Romania, April 27-29,
2005
- 13 A. Tracz, J. K. Jeszka, T. Pakula, W. Pisula, T. Kowalewski, C. Tang, J. Ulanski, P. Miskiewicz
*Solution Zone Casting – a Universal Method for Fabrication of Oriented Layers for Optoelectronic
Devices*
8th European Conference on Molecular Electronics (ECME8), 29 June - 2 July 2005, CNR
Campus, Bologna, Italy
- 14 P. Ulanski, S. Kałużbowski, J. K. Jeszka, J. Rosiak
Synthesis of nanogels by radiation-induced intramolecular cross-linking.
International Seminar on Nanomaterials - Simulations and Experiments, Łódź, 15-16 April 2005
- 15 S. Olejniczak, M. J. Potrzebowski
PASS-2D Experiment, an Useful Tool for Intra- and Intermolecular Contacts Analysis
Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, 8-10 września 2005 IChO PAN
Warszawa
- 16 I. Radomska-Galant
Biodegradable polymeric nanoparticles as carriers of bioactive compounds
Workshop on Polymeric Biomaterials, Lodz, 26-28 September 2005, Workshop abstracts, p.19
- 17 B. Miksa
*Enzymatic activity of urease (Urs) and glucose oxidase (GOD) on hydrophilic and hydrophobic
nanoparticles - a new material for biosensor*
84th ICB Seminar on Biochemical sensing – utilisation of micro and nanotechnologies, Warsaw, 16-
17 December, 2005, Conference abstracts

e.2. komunikaty - konferencje krajowe:

- 1 J. Dabowicz, A. Jeziorna, A. Szadowiak, P. Łyżwa
*Selected mono- and oligothiophenes: a New bromination procedure and functionalization with
heteroatom-containing substituents*
XLVIII Zjazd Naukowy PTChem, 18-22.09.2005, Poznań
- 2 P. Bałczewski, B. Bachowska, T. Biała, R. Biczak
Synteza nowych optycznie czynnych cieczy jonowych
XLVIII Zjazd Naukowy PTChem, 18-22.09.2005, Poznań

- 3 K. Sipa, B. Nawrot
Wpływ modyfikacji chemicznych na aktywność biologiczną dupleksów siRNA
V Seminarium Doktorantów Łódzkich Placówek Chemicznych, Łódź, 19. 05. 2005
- 4 J. Baraniak, R. Kaczmarek, E. Wasilewska, D. Korczyński, W. J. Stec
Synteza molekularnych narzędzi do badania fosfoamidazowej aktywności białka Hint
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005
- 5 A. Guranowski, E. Starzyńska, J. Baraniak, W. J. Stec
Niektóre adenozylofosforylowane i adenozylotiofosforylowane poliole są silnymi i swoistymi inhibitorami hydrolaz dinukleozydopolifosforanów
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005
- 6 M. Deka, A. Okruszek
Synteza koniugatów nukleozydów z D-mannozą
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005
- 7 M. Koziolkiewicz, E. Gendaszewska-Darmach, M. Maszewska
Aktywacja receptora nukleotydu P2V6 przez 5'-tiofosforany nukleozydów
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005
- 8 B. Nawrot, K. Widera, K. Sipa, S. Antoszczyk, M. Sobczak, O. Michalak, M. Maszewska, M. Wójcik, K. Cieślińska, J. Kaźmierczak, W. J. Stec
Wykorzystanie katalitycznych kwasów nukleinowych jako potencjalnych terapeutyków w schorzeniach neurodegeneratywnych
XLVIII Zjazd PTChem i SITPCh, Poznań, 18-22 września 2005
- 9 K. Sipa, B. Nawrot
Zastosowanie modyfikacji chemicznych w obrębie zasad azotowych do modulacji aktywności biologicznej dupleksów siRNA
Forum Młodych Łódzkiego Oddziału PTBioch, Łódź, 25 listopad 2005
- 10 K. Widera, B. Nawrot
Aktywność katalityczna tiofosforanowych analogów deoksyrybozymów
Forum Młodych Łódzkiego Oddziału PTBioch, Łódź, 25 listopad 2005
- 11 M. Florczak
Kopolimeryzacja L-Laktydu z ε-Kaprolaktonem
Seminarium Sieci Polimery (Bio)degradowane z Odnawialnych Surowców, CBMiM PAN, Łódź, 12-13.12.2005
- 12 T. Biela
Stereokompleksy Laktydów o Budowie Gwiazdzistej
Seminarium Sieci Polimery (Bio)degradowane z Odnawialnych Surowców, CBMiM PAN, Łódź, 12-13.12.2005
- 13 M. Pluta, E. Piórkowska, Z. Kuliński, A. Gałęski
Plastyczna deformacja poli(L-laktydu)
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005
- 14 I. Błaszczak-Łęzak
Wytwarzanie warstw węglazotku krzemu w selektywnym procesie plazmowym CVD z prekursorów krzemorganicznych
5 Seminarium Doktorantów Łódzkich Placówek Chemicznych, Łódź, 19.5.2005
- 15 Z. Kulinski, E. Piorkowska, K. Gadzinowska, M. Stasiak
Plastyfikacja polilaktydu glikolem polipropylenowym
Seminarium Sieci Polimery Biodegradowalne z Odnawialnych Surowców, Łódź, 12-13 grudnia 2005

- 16 J. Pacholczyk, J. Gajda, M. J. Potrzebowski
Struktura i dynamika metioniny i selenometioniny w ciele stałym - podobieństwa i różnice
XXXVIII Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań, Kraków 1-2 grudnia 2005
- 17 J. Gajda, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Zastosowanie homojądrowej korelacji POST-C7 w ciele stałym w analizie organizacji fazy hydratów ATP
XXXVIII Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań, Kraków 1-2 grudnia 2005
- 18 T. Basińska
Mikrosfery hydrofilowe zawierające poliglicydol - nowy materiał do zastosowań w diagnostyce medycznej
Zjazd PTChem i STPCh, Poznań, 18-22 września, 2005
- 19 S. Słomkowski
Nanocząstki polimerowe jako nośniki związków biologicznie czynnych
Zjazd PTChem i STPCh, Poznań, 18-22 września, 2005

f. Postery:

f.1. konferencje międzynarodowe

- 1 E. Krawczyk-Sójka, M. Goprowski, A. Skowrońska
Phenol phosphates – the precursors of α -hydroxy ketones
Międzynarodowe Sympozjum: „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later”, 15.10.2005, Łódź
- 2 M. Albrycht, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
Lipase-mediated kinetic resolution of racemic organophosphorus P-boranes
Biotrans 2005 Symposium, 3-8 July 2005, Delft, Holandia, Abstract Book P58
- 3 J. P. Majoral, M. Załbocka
Zirconium reagents as tools in organic and organometallic chemistry
Journé Scientifique, 1-2 grudnia 2005, Tuluza, Francja
- 4 R. Laurent, M. Załbocka, P. Servin, C. Padie, A. M. Caminade, J. P. Majoral
Phosphorus dendrimers (III): complexation and catalysis
1 Kongres Francusko-Marokański, 25-28 stycznia 2005, Rabat, Maroko
- 5 P. Bałczewski, A. Szadowiak, T. Białas, W. M. Wieczorek, A. Babińska
A New approach to synthesis of P-chiral methylphosphonates immobilized on the Argo-gel[®] - OH solid support based on classical resolution of racemic mixture
Międzynarodowe Sympozjum: „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later”, 15.10.2005, Łódź
- 6 W. H. Midura, A. Sobczak
Asymmetric cyclopropanation of optically active vinyl sulfoxides: A New synthetic approach to biologically active phosphonates
Międzynarodowe Sympozjum: „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later”, 15.10.2005, Łódź
- 7 G. Schneider, B. Nawrot, K. Sipa, J. Kuznicki, A. Filipek
Studies of CacyBP/SIP function using small interfering RNA.
30th FEBS Congress, 2-7 lipca 2005, Budapeszt
- 8 B. Knobloch, C.P. DaCosta, A. Okruszek, H. Sigel
Metal ion complexes of uridine 5'-O-thiomonophosphate and N3-deprotonated uridine
1ST European Conference on Chemistry for Life Sciences, Rimini, Włochy, 4-8 października 2005

- 9 E. Gendaszewska-Darmach, M. Koziółkiewicz, M. Maszewska
P2Y₆ nucleotide receptor is activated by nucleoside-5'-monophosphorothioates
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 10 M. Deka, A. Okruszek
Synteza koniugatów nukleozydów z D-mannozą
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 11 B. Nawrot, K. Sipa, M. Maszewska, J. Kaźmierczak, E. Sochacka, W. J. Stec
Activity of chemically modified siRNA
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 12 O. Michałak, B. Nawrot, W. J. Stec
Synthesis and biological properties of modified oligonucleotides containing acyclic analogues of nucleosides
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 13 O. Michałak, B. Nawrot, W. J. Stec
New Approach to the synthesis of oligoribonucleotides modified with phosphorothioates of predetermined sense of P-chirality
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 14 B. Nawrot, M. Sobczak, M. Wójcik, M. Janicka, M. Nowak, M. Cypryk, W. J. Stec
A novel class of DNA analogues Bering 5'-C-phosphonothymidine units; synthesis, physico-chemical and biochemical properties
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 15 B. Nawrot, M. Sobczak, M. Janicka, M. Nowak, W. J. Stec
Synthesis and initial characterization of a novel class of DNA analogues Bering non-ionic methyleneamine internucleotide bond
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 16 M. Wójcik, M. Cieślak, W. J. Stec, J. W. Gording, M. Koziółkiewicz
Identification of human plasma 3'-exonuclease as nucleotide pyrophosphatase/phosphodiesterase 1 (NPP1)
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 17 B. Nawrot, J. Kaźmierczak, K. Sipa, K. Widera, B. Nacmias, E. Cellini, S. Bagnoli, A. Tedde, S. Sorbi, W. J. Stec
Activity of siRNA and DNazymes 10-23 in human fibroblasts with mutations in presenilis 1 and 2
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 18 B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, B. Rębowska, W. J. Stec
The impact of the position of PS linkage In the catalytic domain of the 10-23 deoxyribozyme on its enzymatic properties
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005
- 19 L. A. Woźniak, M. Góra, M. Bukowiecka-Matusiak, T. Kębliwska, W. J. Stec
One-pot synthesis of dinucleoside (3',5') methanephosphorothioates via phosphonotriazolidite approach
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later,
Łódź, 15 października 2005

- 20 L. A. Woźniak, G. Bujacz, M. Cypryk
Nucleophilic substitution In Se-alkyl phosphoroselenates catalyzed by mercury trifluoroacetate, mechanistic aspects
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 października 2005
- 21 L. A. Woźniak, M. Bukowiecka-Matusiak, S. Kaźmierski, M. Cypryk
Properties of dinucleoside (3',5')-methanephosphonoselenoates. The influence of selenium on conformation and binding properties
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 października 2005
- 22 R. Kaczmarek, J. Baraniak, E. Wasilewska, D. Korczyński, W. J. Stec
Synteza koniugatów peptydów z oligonukleozydotiofosforanami
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 października 2005
- 23 P. Guga, B. Rębowska, W. J. Stec
Effect of the substitution of deoxyinosine for deoxyguanosine on stability of (all-Rp-PS)-DNA/RNA complexes
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 października 2005
- 24 P. Guga, A. Maciaszek, W. J. Stec
Oxathiaphospholane approach to the synthesis of oligodeoxyribonucleotides containing stereodefined internucleotide phosphoroselenoate function
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 października 2005
- 25 P. Guga, M. Janicka, A. Maciaszek, M. Cieślak, A. Krakowiak, W. J. Stec
Sequence of events during formation the RNA/[all-Rp-PS]-DNA/RNA triplex
Międzynarodowe Sympozjum „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later, Łódź, 15 października 2005
- 26 M. Cypryk, B. Delczyk
Synthesis of gradient polysiloxanes
VI International Polymer Seminar, Gliwice 2005, Proc. poster 45, p. 16
- 27 M. Cypryk, B. Delczyk
Gradient siloxane copolymers - synthesis and properties
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days) Würzburg 2005, Abstracts, P124, p. 184
- 28 M. Cypryk
Mechanism of hydrolysis of fluorosilanes. A theoretical study
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days) Würzburg 2005, Abstracts, P125, p. 185
- 29 M. Cypryk, B. Delczyk
Synthesis of gradient polysiloxanes
II International Conference on Organosilicon Polymers, Rzeszów-Jasionka 2005, Abstracts, P-6, p. 23
- 30 M. Cypryk, J. Chojnowski, S. Rubinsztajn
Interaction of Silanes (R₃SiH) with tris(pentafluorophenyl)borane. Theoretical study
II International Conference on Organosilicon Polymers, Rzeszów-Jasionka 2005, Abstracts, P-3, p. 20
- 31 K. Różga-Wijas, J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Ścibiorek
Polysiloxane-Silica Hybrids from the Novel Precursors by the Sol-Gel Process
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days), Würzburg 2005, Abstract PO75, p. 160

- 32 K. Różga-Wijas, J. Chojnowski, U. Mizerska, J. Kurjata
Porous Siloxane-Silica Hybrid Materials by Sol-Gel Processing. Surfactant Properties of Polydimethylsiloxane Containing Block Copolymers from Living Radical Polymerization
2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka 2005, P-19, p. 36
- 33 Z. M. Michalska, Z. Romanowski, J. Chojnowski, K. Różga-Wijas, W. Fortuniak, M. Ścibiorek
Hydrogenation with Palladium Catalysts Immobilized on Hybrid Inorganic-Organic Supports
2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka 2005, P-15, p. 32
- 34 W. Stańczyk, J. Chojnowski, W. Fortuniak, K. Różga-Wijas, U. Mizerska, M. Ścibiorek, A. Grzelka
Synthesis of Amphiphilic Polysiloxane of Various Topologies
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 18-22 December 2005, Abstract MACR 898, p. TECH77
- 35 W. Fortuniak, A. Kuczwał, A. Miazga, U. Mizerska, I. Porcja, W.A. Stańczyk
Silicone Resins from Alkoxysilanes
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry ISOS XIV - 3rd European Organosilicon Days - Wurtzburg, Germany, 2005, Abstract PO57, p. 151
- 36 T. Ganicz, E. Białecka-Florjańczyk, T. Pakuła
MQ based hybrid liquid crystals
16th Conference on Liquid Crystals, Stare Jabłonki, 2005
- 37 A. Kowalewska
Trisyl-Based Carbosilane Dendrimers
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry (3rd European Organosilicon Days), Würzburg 2005, Abstract PO78, p. 161
- 38 A. Kowalewska
Dendrytyczne "trisyl"-karbosilany
2nd International Conference on Organosilicon Polymers, Jasionka 2005, Abstract P-11, p. 28
- 39 A. Kowalewska, W.A. Stańczyk
Structure-Properties Relationship in Silicone Resins Cured in a Cationic Process
The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu 2005, Abstract MACR 897, p. TECH77
- 40 T. Ganicz, W.A. Stańczyk, T. Pakuła
LC Siloxane Based Materials with Different Architecture of Their Main Chains
14th International Symposium on Organosilicon Chemistry ISOSXIV - 3rd European Organosilicon Days - Wurtzburg, Germany, 2005, Abstract PO56, p. 150
- 41 T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk, T. Pakuła
Ciekłokrystaliczne polisiloksany o zróżnicowanej architekturze łańcuchów głównych
II Międzynarodowa konferencja "Polimery krzemooorganiczne", Jasionka, 2005, Abstrakt P-8, p. 25.
- 42 T. Ganicz, W. A. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk, T. Pakuła
MQ resin-based hybrid liquid crystals
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA, 2005, Abstract MACR 899, p. TECH77
- 43 E. Lezak, Z. Bartczak
Plastic deformation behavior in plane -strain compression of beta and gamma-phase isotactic polypropylene
19th Symposium 'Deformation Mechanisms in Micro- and Nanostructured Polymers', Halle, 2005
- 44 E. Piorkowska, Z. Kulinski
Crystallization, Structure and Properties of plasticized poly(L-lactide).
10th Symposium: Deformation Mechanisms in Micro- and Nanostructured Polymers, May 19-20, 2005, Halle (Saale), Germany

- 45 M. Pracella, D. Chionna, Z. Kulinski, E. Piorkowska
Biodegradable Composites of PLA with Natural Fillers
Polymer Blends and Eurofillers, May 9-12, 2005, Bruges, Belgium
- 46 X. Zeng, A. Tracz, G. Ungar
Isothermal thickening and thinning of model polymers studied by combined real-time small angle neutron and x-ray scattering
22nd Biennial Meeting of the Polymer Physics, Leeds, UK 12.09-14.09.2005
- 47 M. Pluta, M. Alexandre, M.-A. Paul, Ph. Dubois
Aging effects of plasticized polylactide/montmorillonite nanocomposites
Joint meeting: 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers; Materials Design, Performance and Problem Solving, May 9-12, 2005, Bruges, Belgium
- 48 A. Tracz, J. K. Jeszka, T. Pakula, W. Pisula, C. Tang, T. Kowalewski,
Fabrication of Long-Range-Ordered Thin Organic Films by Solution Zone Casting
Gordon Conference, Polymers (East), 19-24 June 2005, Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA
- 49 A. Mierczynska, J. Glory, M. Pinault, M. Mayne-L'Hermite, C. Reynaud, J. K. Jeszka
Dispersion of long aligned multi-wall carbon nanotubes and elaboration of polymer-based composites
NT05: Sixth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Göteborg University, Chalmers University of Technology and University College of Borås, 26.06 – 1.07. 2005
- 50 A. Tracz, S. Wojcik, M. Klos, D. Wostek, P. Uznanski, A. Pucci, J.K. Jeszka
A method for obtaining anisotropic polymer composites - zone casting
International Conference on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials, Lyon - Villeurbanne, Francia, 12-14. 09. 2005
- 51 M. J. Potrzebowski, J. Gajda, W. Ciesielski, J. Heliński
Distance Measurements in Disodium ATP Hydrates by Means of ³¹P Double Quantum Two-Dimensional Solid State NMR Spectroscopy
Alpine NMR Conference, Chamonix, 11-15 września 2005
- 52 J. Gajda, M. J. Potrzebowski, W. Ciesielski, J. Heliński
Distance Measurements in Disodium ATP Hydrates by Means of ³¹P Double Quantum Two-Dimensional Solid State NMR Spectroscopy
Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, 8-10 września 2005, IChO PAN, Warszawa
- 53 J. Pacholczyk, J. Gajda, W. Ciesielski, G. D. Bujacz, M. J. Potrzebowski
Solid State NMR and XRD Studies of Polymorphs of Methionine and Selenomethionine
Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, 8-10 września 2005, IChO PAN, Warszawa
- 54 J. Gajda, M. J. Potrzebowski, W. Ciesielski, J. Heliński
Distance Measurements in Disodium ATP Hydrates by Means of ³¹P Double Quantum Two-Dimensional Solid State NMR Spectroscopy
Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – Twenty Five Years Later, 15 września 2005, Łódź
- 55 J. Pacholczyk, J. Gajda, W. Ciesielski, G. D. Bujacz, M. J. Potrzebowski
Solid State NMR and XRD Studies of Polymorphs of Methionine and Selenomethionine
Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – Twenty Five Years Later, 15 września 2005, Łódź
- 56 S. Jankowski, J. Marczak, M. Główska, M. J. Potrzebowski
NMR and X-ray studies of 1-Hydroxyphosphonates in Solid State
Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, 8-10 września 2005 IChO PAN Warszawa

- 57 A. Ozarek, L. Kazimierczak, J. Gajda, W. Dabkowski, M. J. Potrzebowski J. Michalski
Malatesta-Arbuzov Rearrangement: a Novel Useful Variation of the Arbuzov Reaction via Interaction of P^{III} esters with Trimethylhalogenosilanes Me₃SiX and Trimethylsilyl trifluoromethane sulfonate
II Międzynarodowa Konferencja Polimery Krzemooorganiczne, Jasionka, 8-10 sierpnia 2005

f.2. konferencje krajowe

- 1 Z. H. Kudzin, I. Polańczyk, L. Chęcińska, J. Drabowicz, J. Łuczak
N-Arylotioureidoalkanofosfoniany. Synteza i charakterystyka
XLVIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i SiTPChem, Poznań 2005, Materiały Zjazdowe S-2-P-20
- 2 T. Girek, A. Zając, E. Różyczka-Sokołowska, B. Marciniak v. Pavluk, J. Drabowicz, K. Matsumoto
Synthesis of 2,6-dialkyl and diaryl 1,2,3-triazines via symmetrically substituted cyklopropenones
XLVIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i SiTPChem, Poznań 2005, Materiały Zjazdowe S-2-P-31
- 3 Z. H. Kudzin, R. Depczyński, M. H. Kudzin, J. Drabowicz
1-(N-Chloroacetylamino)alkylphosphonic acids. Synthetic precursors of phosphonopeptides
Międzynarodowe Sympozjum: „Phosphorus Chemistry Directed Towards Biology – 25 Years Later”, 15.10.2005, Łódź, Symposium Book P-19
- 4 Z. H. Kudzin, R. Depczyński, M. H. Kudzin, J. Drabowicz, J. Łuczak
1-(N-Acyloamino)alkylphosphonic acids - deacylation
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, 24.11.2005, Łódź, Materiały Sympozjum P-28
- 5 Z. H. Kudzin, R. Depczyński, M. H. Kudzin, J. Drabowicz, J. Łuczak, P. Łyżwa
1-(N-Trifluoroacetylamino)alkylphosphonic acids. Reaction of 1-aminoalkylphosphonic acids with trifluoroacetic anhydride
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, 24.11.2005, Łódź, Materiały Sympozjum P-29
- 6 B. Bujnicki, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, M. Chmielewski, K. Borsuk, M. W. Wieczorek, A. D. Filipczak
Stereoselektywna synteza sulfinianów z cyklicznych siarczynów pochodnych α -D-glukofuranozy
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, 24.11.2005, Łódź, Materiały Sympozjum P-37
- 7 K. Owsianik, M. Mikołajczyk, M. W. Wieczorek
Synteza i struktura cyklicznych kationów boranowych 1,8-bis(difenylofosfino)naftalenu
Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, 24.11.2005, Łódź
- 8 G. Schneider, B. Nawrot, K. Sipa, J. Kuźnicki, A. Filipek
Small interfering RNA as a tool to study CacyBP/SIP function in NB-2a and PC12 cells.
XL Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Lublin, 19-23 września 2005
- 9 Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, A. Krakowiak, J. Chojnacki, B. Nawrot
Influence of cigarettes smoking on the level of Fhit gene expression in the gastric mucosa of patients infected with helicobacter pylori
XL Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Lublin, 19-23 września 2005
- 10 E. Gendaszewska-Darmach, M. Koziolkiewicz, M. Maszewska
Nucleoside-5' – monophosphorothioates can activate P2Y₆ nucleotide receptor
IX Konferencja Biologii Komórki, Łódź, wrzesień 2005
- 11 M. Bukowiecka-Matusiak, T. Kębowska, S. Kaźmierski, L. A. Wozniak, W. J. Stec
Dinukleozydo (3',5')-selenofosfoniany jako substraty do syntezy sond molekularnych i strukturalnych
XLVIII Zjazd PTChem i SITPCh, Poznań, 18-22 września 2005

- 12 Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, A. Krakowiak, J. Chojnacki, B. Nawrot
Influence of cigarettes smoking on the level of Fhit gene expression In the gastric mucosa of patients infected with helicobacter pylori
XL Zjazd PTBioch, Lublin, 19-23 września 2005, *Acta Biochim. Pol.* **52**, Suppl. 1/2005, P8.32
- 13 G. Schneider, B. Nawrot, K. Sipa, J. Kuźnicki, A. Filipek
Small interfering RNA as a tool to study CacyBP/SIP function in NB-2a and PC12 cells
XL Zjazd PTBioch, Lublin, 19-23 września 2005
- 14 B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, M. Sobczak, W. J. Stec
The impact of the position of PS linkage in the catalytic domain of the 10-23 deoxyribozyme on its enzymatic properties
40 Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Lublin 19-23 września 2005, *Acta Biochim. Pol.* **52**, Suppl. 1/2005, P2.4
- 15 J. Baraniak, R. Kaczmarek, E. Wasilewska, D. Korczyński, W. J. Stec
Synteza oksatiafosfolanowych pochodnych amidów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
- 16 J. Chojnowski, W. Fortuniak, K. Różga-Wijas, U. Mizerska, M. Ścibiorek
Amfifilowe kopolimery polisiloksanowe z czwartorzędowymi grupami amoniowymi
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005, S4-P26
- 17 M. Cypryk, B. Delczyk
Siloksanowe kopolimery gradientowe
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Poznań, 18-22 września 2005, S4-P69
- 18 M. Bednarek
Copolymerization of cyclic ethers and esters with feeding of one of comonomers
VI International Polymer Seminar, Gliwice, 23.06.2005
- 19 M. Pluta, A. Gałęski, S. Lisiecki, A. Bartkowiak
Nanokompozyty polilaktyd/montmorylonit – modyfikacja właściwości barierowych
XLVIII Zjazd PTChem i SITPCh Poznań, 18-22.09.2005
- 20 A. Ozarek, W. Dabkowski and J. Michalski
Novel Unexpected Aspects of Arbuzov Reaction
Postępy w chemii Związków Heteroorganicznych, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem., 24 listopada 2005, Łódź
- 21 A. Wesołowska, W. Dąbkowski J. Michalski i T. Jagodziński
Synteza i Przemiany Układów $P^{III}N=C=S$ i $P^{IV}N=C=S$ Pochodnych Alkoholi o Znaczeniu Biologicznym
Postępy w chemii Związków Heteroorganicznych, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem., 24 listopada 2005, Łódź
- 22 E. Bartoszak-Adamska, G. D. Bujacz, A. Bujacz, M. J. Potrzebowski, J. Gajda, J. Pacholczyk,
Struktura i przemiany fazowe selenometioniny w ciele stałym – badania z wykorzystaniem rentgenografii i spektroskopii NMR.
XLVIII Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22 września 2005, Poznań

Hasła do encyklopedii:

T. Ganicz

Artykuły w encyklopedii internetowej Wikipedia:

Ciekły kryształ (http://pl.wikipedia.org/wiki/Ciek%C5%82y_kryszta%C5%82y)

Seria artykułów o związkach metaloorganicznych

(http://pl.wikipedia.org/wiki/Zwi%C4%85zki_metaloorganiczne)

Żywice silikonowe i polisiloksany: (<http://pl.wikipedia.org/wiki/Polisiloksan>,

http://pl.wikipedia.org/wiki/%C5%Żywice_silikonowe, http://en.wikipedia.org/wiki/Silicone_resin)

Poliuretan (<http://pl.wikipedia.org/wiki/Poliuretan>)

Seria ogólnych artykułów o polimerach (<http://pl.wikipedia.org/wiki/Polimer>)