

CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH PAN

SPRAWOZDANIE

Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ

w roku **2004**

Materiały

na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM PAN

w dniu 21 lutego 2005

Łódź, styczeń 2005

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
Rozwój kadry naukowej	3
Działalność dydaktyczna	3
Środowiskowe Laboratorium Analiz Polimerów i Związków Organicznych	3
Biblioteka	3
Nagrody i wyróżnienia	4
Sprawozdania z działalności naukowej:	
Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej	5
Zakład Chemii Heteroorganicznej	7
Zakład Chemii Bioorganicznej	10
Samodzielna Pracownia Polimerów Heteroorganicznych	14
Zakład Chemii Polimerów	16
Zakład Fizyki Polimerów	18
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych	21
REALIZACJA GRANTÓW	
Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych	25
Granty KBN	26
Inne granty i zlecenia	40
SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ	
Wymiana osobowa	43
Kontakty zagraniczne placówki wg kierunków w 2004 r.	44
SPIS PUBLIKACJI REFERATÓW I KOMUNIKATÓW	
Spis publikacji wydrukowanych w 2004 r.	47
a. Monografie, syntezy, podręczniki	47
b. Artykuły przeglądowe	47
c. Artykuły naukowe	49
Publikacje stażowe	56
Publikowane materiały pokonferencyjne	56
Publikacje i referaty propagujące wiedzę	57
d. Referaty wygłoszone na zaproszenie	57
d.1. konferencje międzynarodowe	57
d.2. konferencje krajowe	
e. Inne referaty	59
e.1. konferencje międzynarodowe	59
e.2. konferencje krajowe	59
f. Komunikaty	61
f.1. konferencje międzynarodowe	61
f.2. konferencje krajowe	62
g. Postery	63
g.1. konferencje międzynarodowe	63
g.2. konferencje krajowe	66

Struktura CBMiM PAN

Dyrektor
Zastępca Dyrektora d/s Naukowych
Zastępca Dyrektora d/s Technicznych i Ogólnych
Główny Księgowy

prof. dr hab. Marian Mikołajczyk
prof. dr hab. Przemysław Kubisa
mgr inż. Jerzy Tomczak
mgr Grażyna Jasińska (od 01.09.2004)

Od stycznia 2001 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. Stanisław Penczek,
od 01.01.2005-prof. dr hab. Przemysław Kubisa-p.o. Kierownika)
Zakład Fizyki Polimerów (prof. dr hab. Andrzej Gałęski)
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)
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, 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 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 Marciniak - 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 (PW)
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 2004 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 (*S. Penczek*)
Collection of Czechoslovak Chemistry Communications (*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 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 Macromol. Sci. (*S. Penczek*)
Journal of Polymer Sci. (*S. Penczek*)
Journal of Wide Bandgap Materials (*A.M. Wróbel*)
Macromolecular Bioscience (*S. Słomkowski*)
Macromolecular Chemistry and Physics (*S. Penczek*)
Macromolecular Reports (*S. Penczek*)
Oligonucleotides (*M. Koziolkiewicz, W.J. Stec*)
Plasmas 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 2004 roku

- J. Drabowicz, członek Komitetu Organizacyjnego IV International Symposium on Selected Problems of Acyclic and Cyclic Heteroatom Compounds, 26.11.2004, Częstochowa.
- J. Drabowicz, członek Komitetu Naukowego 14th European Symposium on Fluorine Chemistry, 11.07.2004, Poznań.
- P. Kiełbasiński, członek Komitetu Naukowego Biotrans 2005, Delft, Holandia.
- M. Mikołajczyk, członek Komitetu Naukowego, IXth International Conference of the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-9), 23-27.02.2004.
- M. Mikołajczyk, członek Komitetu Naukowego, 21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, 04-09.07.2004, Madrid.
- M. Mikołajczyk, członek Komitetu Naukowego, 16th International Conference on Phosphorus Chemistry, 04-09.07.2004, Birmingham.
- M. Mikołajczyk, członek Komitetu Naukowego, 7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry, 20-25.08.2004, Shanghai, Chiny.
- J. Drabowicz, przewodniczący Komitetu Organizacyjnego VII Ogólnopolskiego Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTCh, 25.11.2004, Łódź
- J. Chojnowski, XIV International Symposium on Organosilicon Chemistry, Würzburg, Germany (udział w International Advisory Board), 31.07-05.08.2004
- S. Słomkowski, Europolymer Conference 2004 (EUPOC 2004), Gargnano, Włochy, 30.05.–4.06.2004
- S. Słomkowski, PDM, Lyon, 4-8.04.2004
- S. Słomkowski, E-MRS 2004 Fall Meeting, Warszawa, 6-10.09.2004
- S. Słomkowski, EPF workshop, Paryż, 24-25.05.2004
- A. Duda, Europolymer Conference 2004 (EUPOC 2004), Gargnano, Włochy, 30.05.–4.06.2004
- A. Duda, 3rd Conference Modelling in Polymer Chemistry and Physics, Rzeszów, 15-17.07.2004
- A. Duda, XLVII Zjazd Naukowy PTChem, Sekcja Polimerów, Wrocław, 12-17.09.2004
- A. Gałęski, 6th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, XIPS'2004, Bielsko-Biała, Poland, 8-11 December 2004
- A. Gałęski, 3rd Conference on Modeling in Polymer Chemistry and Physics, Rzeszów, Poland, 15-17.07.2004
- M. Kryszewski, 3rd Conference on Modeling in Polymer Chemistry and Physics, Rzeszów, Poland, 15-17.07.2004
- M. Kryszewski, XIV Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne”, Częstochowa-Złoty Potok, 21-25.09.2004
- A. M. Wróbel, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Plazmy, Słok k/Belchatowa, 16-19. 6. 2004
- A. Gałęski, VI Konferencja Naukowo-Techniczna Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, Gliwice, 28-30.10.2004
- A. Gałęski, Konferencja Recykling Tworzyw Sztucznych, Krynica, listopad 2004
- M. J. Potrzebowski, Szkoła Spektroskopii NMR (Łódź, maj 2004)- przewodniczący
- E. J. Tadeusiak, Szkoła Spektroskopii NMR (Łódź, maj 2004)- sekretarz

Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2004 roku)

Doc. dr. hab. Piotr Bałczewski	członek Prezydium Zarządu Głównego PTChem
Prof. dr hab. Julian Chojnowski	członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem
Doc. dr hab. Marek Cypryk	sekretarz Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem
Prof. dr hab. Andrzej Duda	przewodniczący Sekcji Polimerów PTChem, Przedstawiciel Krajowy w Europejskiej Federacji Polimerowej
Prof. dr hab. Andrzej Gałęski	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 <i>European Scientific Association for Material Forming ESAFORM</i>
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 tytułarny 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 d/s współpracy Polski z ICGEB</i>
Prof. dr hab. Stanisław Penczek	członek korespondent PAN , wiceprzewodniczący Komitetu Chemii PAN, członek stowarzyszony Wydziału Polimerów IUPAC, przedstawiciel Polski w 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 Prezydium 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

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

WSTĘP

Finansowe podstawy działania CBMiM PAN

W 2004 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 8 256 600 zł.

Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiI; w 2004 r. w Centrum realizowano łącznie 31 grantów badawczych (w tym 9 w ramach grantów zamawianych), z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 10 projektów i rozpoczęto 9 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 i „Materiały polimerowe z odnawialnych surowców – fizykochemiczne podstawy nowych technologii”- pod kierunkiem prof. dr. hab. Stanisława Penczka. Realizowany były również grant Komisji Europejskiej – Centrum Doskonałości w ramach 5. PR oraz 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 31.12.2004) wynosiła 185 osób, w tym 86 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

-profesorów	11
-docentów	8
-adiunktów	36
-asystentów	31
-pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa)	99

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty – ogółem 181, w tym naukowych 86.

Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej

Uczestnictwo w projektach 5 Programu Ramowego:

Zakończono projekt w ramach Europejskiego Centrum Doskonałości: *Designed Molecules and Macromolecules; Their Assemblies and Biological Functions DESMOL*. W roku 2004, czwartym roku międzynarodowej współpracy, miały miejsce ostatnie wyjazdy i przyjazdy w ramach tego projektu. Przygotowano końcowy raport z realizacji projektu.

Zgłoszenia do projektów 6 Programu Ramowego:

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.

Działalność naukowa

Publikacje, udział w konferencjach, wystawach, patenty

W 2004 roku ukazało się w sumie 141 publikacji (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym 10 monografii i 24 artykuły przeglądowe.

114 pracowników Centrum brało udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentowano 55 referatów (w tym 36 na zaproszenie organizatorów) i przedstawiono 100 komunikatów i posterów.

Organizacja konferencji naukowych

CBMiM było organizatorem lub współorganizatorem 5 spotkań naukowych (konferencje, sympozja, workshopy) o charakterze międzynarodowym lub krajowym.

- ZChH CBMM był organizatorem VII Ogólnopolskiego Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTCh. Obrady odbyły się w dniu 26 listopada 2004 r. W Sympozjum wzięło udział ponad 70 uczestników (4 z zagranicy), wygłoszono 3 referaty plenarne, 5 komunikatów oraz zaprezentowano 30 posterów.
- ZChH był współorganizatorem IV International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds. Jego obrady odbyły się w dniu 26 listopada 2004 r. w Akademii Jana Długosza w Częstochowie. Uczestniczyło w nim około 50 osób (3 osoby z zagranicy), wygłoszono 5 referatów.
- XIX Ogólnopolskie Seminarium Naukowe "Postęp w chemii i fizyce polimerów", 9 listopada 2004 r. Organizatorzy: ZChP Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (CBMiM) PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. (dr T. Biela, prof. A. Duda, prof. S. Penczek). Na program Seminarium, w którym wzięło udział 65 osób z 14 krajowych ośrodków naukowych, złożyły się następujące wykłady:
 - Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski (CBMiM PAN w Łodzi), "Rusztowania polimerowe -(scaffolds) w inżynierii tkankowej"
 - Prof. dr hab. Andrzej Ziabicki (Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie), "Formowanie włókien. Od dewońskich pająków do elektroprzędzenia"
 - Dr hab. Artur Michałak (Wydział Chemiczny Uniwersytetu Jagiellońskiego), "Teoretyczne badania procesów polimeryzacji i kopolimeryzacji α -olefin katalizowanych przez kompleksy metali przejściowych"
 - Prof. dr Stepan Podzimek (SYNPO A.S. Department of Analytical and Physical Chemistry, Pardubice, Czechy), "Size Exclusion Chromatography: Traditional, Modern and Perspective Method of Polymer Analysis and Characterization"
- IV Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe "Postęp w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej", 1 października 2004 r. Organizatorzy: Zakład Chemii Polimerów CBMiM PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. (prof. A. Duda). Program warsztatów obejmował wykłady (4x45 min.) Prof. K. Matyjaszewskiego (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA i CBMiM PAN w Łodzi), dotyczące następujących zagadnień:
 - "Nowe osiągnięcia w syntetycznej chemii polimerów"
 - "Kontrolowana polimeryzacja na powierzchniach"
 - "Na drodze do "zielonej" polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP)"
 - "Wpływ mikrostruktury makrocząsteczek na właściwości makroskopowe polimerów"W Warsztatach wzięło udział 50 osób z 10 krajowych ośrodków naukowych.
- Pracownia Badań Strukturalnych Centrum była współorganizatorem Szkoły Spektroskopii NMR – Łódź, 27 maja 2004r. W skład Komitetu Organizacyjnego weszli: prof. dr hab. M. J. Potrzebowski (przewodniczący) oraz dr Elżbieta J. Tadeusiak (sekretarz). Wykłady wygłosiło 6 specjalistów z dziedziny NMR z całej Polski. Uczestniczyło blisko 100 osób.

W dniach 26-27 stycznia 2005 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.

W 2004 uzyskano ochronę prawną patentu europejskiego: "A process for the synthesis of modified P-chiral nucleotide analogues" (twórcy: W.J. Stec, L. Woźniak, A. Chworoś, J. Pyzowski) (30.06.2004, EP 0 977 769 B1 oraz ochrona w AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL) oraz zgłoszono 4 nowe:

1. „Sposób wytwarzania obu enancjomerów Neplanocyny A” – nr zgłoszenia P-366531 z dnia 23.03.2004 r.-
Twórcy: M. Mikina, M. Mikołajczyk, A. Jankowiak.
2. „Sposób wytwarzania nowej alkilimidazoliowej chiralnej cieczy jonowej” - nr zgłoszenia P-368847 z dnia 30.06.2004 r.
Twórcy: P. Kubisa, T. Biedroń.
3. „Nowe poliestry organiczo-nieorganiczne i sposób ich wytwarzania"- nr zgłoszenia P-369861 z dnia 2.09.2004 r.
Twórcy: S. Penczek, K. Kałużyński, J. Pretuła.
4. „Sposób wytwarzania trifosforanów i difosforanów alkoholi oraz ich analogów”
Twórcy: W.J. Stec, K. Misiura.

Rozwój kadry naukowej

W roku 2004 zakończono obroną pracy 8 przewodów doktorskich pracowników Centrum:

Agata Jeziorna	<i>Synteza wielofunkcyjnych połączeń heteroorganicznych w oparciu o chemię wybranych pochodnych azetydyny i oksiranu</i>
Marcin Cieślak	<i>Zastosowanie oligonukleotydów antysensowych i deoksyrybozymów do regulacji ekspresji wybranych podjednostek integrynowych</i>
Aleksandra Jankowiak	<i>Synteza wybranych prostanoidów i karbacyklicznych nukleozydów w oparciu o przemiany organicznych fosfonianów</i>
Agnieszka Grzelka	<i>Super zasady i super kwasy jako katalizatory i inicjatory reakcji prowadzących do polisiloksanów – kinetyka i mechanizm</i>
Radosław Nowacki	<i>Kawitacja w czasie krystalizacji polimerów</i>
Magdalena Olesiak	<i>Synteza ditiofosforanowych analogów nukleotydów</i>
Małgorzata Sierant	<i>Konstrukcja syntetycznego genu kodującego białko K2L-tPA i jego ekspresja w bakteriach <i>Escherichia coli</i></i>
Sławomir Antoszczyk	<i>Zastosowanie katalitycznych właściwości kwasów nukleinowych do hamowania ekspresji genu proteazy aspartylowej Asp2 w wybranych liniach komórkowych</i>

Prezydent RP nadał tytuł profesora doc. dr. hab. Andrzejowi Dudzie i doc. dr. hab. Markowi J. Potrzebowskiemu.

Dr Konrad Misiura przedstawił pracę habilitacyjną: *Leki oksazafosforinanowe. Poszukiwanie nowych pochodnych, badania metabolizmu i stosowanie nowych podejść terapeutycznych* oraz dr Lucyna Woźniak zaprezentowała pracę habilitacyjną: *Stereoregularne metanofosfonianowe analogi kwasów nukleinowych*; obie prace zostały przyjęte przez Radę Naukową Centrum.

Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN w 2004 r. miało 19 uczestników, wykłady w ramach Studium prowadziło 8 pracowników Centrum. Kilku pracowników Centrum prowadziło także wykłady monograficzne w wyższych uczelniach. Studenci łódzkich wyższych uczelni odbywali praktyki wakacyjne lub staże w laboratoriach CBMM. W laboratoriach CBMM przygotowano 5 prac magisterskich.

Tradycyjnie, w trakcie pobytu za granicą, pracownicy Centrum oprócz referatów z prac własnych prowadzą zajęcia dydaktyczne. Prof. S. Słomkowski miał cykl wykładów na Uniwersytecie Paryż 7, a prof. S. Penczek w trakcie pobytu we Francji prowadził wykłady na uniwersytetach w Lyonie, Paryżu i Strasburgu.

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 2004 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 2004 r. ok. 2 400 analiz ponad 1 500 próbek (w tym ok. 500 próbek z zewnątrz).

Biblioteka

W 2004 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

Europejskie Centrum Doskonałości - projekt DESMOL

W 2001 r. CBMiM PAN uzyskało status Europejskiego Centrum Doskonałości jako jedna z 9 polskich placówek naukowych wyselekcjonowanych w pierwszym konkursie na Centra Doskonałości. Projekt zatytułowany *Designed Molecules and Macromolecules; Their Assemblies and Biological Functions DESMOL* został pozytywnie oceniony i zatwierdzony do realizacji w latach 2001-2003. W wyniku podpisanej w końcu 2000 roku umowy z Komisją Europejską, od stycznia 2001 przystąpiono do realizacji zobowiązań wynikających z tej umowy. Decyzją Komisji Europejskiej z 2003 r. status Centrum Doskonałości został przedłużony na rok 2004. Obecnie przygotowano końcowy raport z czteroletniej działalności projektu.

Centra Doskonałości i Centra Zaawansowanych Technologii – konkursy MNiI

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.

Oprócz tego zespoły naukowe CBMM uczestniczyły w konkursie MNiI o miano Centrum Zaawansowanych Technologii. I tak zespół pod kierunkiem prof. S. Penczka, będący uczestnikiem konsorcjum kierowanego przez Instytut Chemii Przemysłowej, został wyróżniony za projekt „*Chemia na rzecz Gospodarki CHEMCAT*”. CBMM bierze udział w pracach innego, 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:

Prof. dr hab. Wojciech Jacek Stec, czł. koresp. PAN, został laureatem dorocznej nagrody Fundacji Na Rzecz Nauki Polskiej w dziedzinie nauk ścisłych za otrzymanie nowych biologicznie czynnych związków o dużym potencjale terapeutycznym za pomocą oryginalnej, opracowanej przez siebie metody syntezy tiofosforanowych analogów DNA.

Prof. dr hab. Krzysztof Matyjaszewski został laureatem nagrody Fundacji Na Rzecz Nauki Polskiej w dziedzinie nauk technicznych za odkrycie nowych metod kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej i zastosowanie tych metod w przemyśle.

Prof. dr hab. Stanisław Penczek otrzymał doktorat honoris causa Rosyjskiej Akademii Nauk; wręczenie miało miejsce 28.01.2004.

Prof. dr hab. Stanisław Penczek uzyskał nagrodę Francuskiego i Polskiego Towarzystwa Chemicznego im Piotra i Marii Curie – wręczenie 15.11.2004.

Prof. Marian Kryszewski został pierwszym laureatem statuetki "Convallaria Copernicana" Uniwersytetu Mikołaja Kopernika.

Mgr Katarzyna Sipa uzyskała wyróżnienie w konkursie na najlepszego absolwenta Politechniki Łódzkiej, organizowanym przez Stowarzyszenie Wychowanków PŁ.

Mgr Aldona Szadowiak w konkursie na najlepszą prezentację na IV Łódzkim Seminarium Doktorantów Placówek Chemicznych zajęła II miejsce.

Mgr Agnieszka Tomaszewska, słuchaczka Studium Doktoranckiego CBMM, która wykonuje pracę doktorską "Synteza diastereomerycznie czystych 5'-O-oksatiafosforanowych pochodnych nukleozydów i ich zastosowanie do otrzymywania modyfikowanych 5'-O-tiofosforanów nukleozydów" pod kierunkiem prof. dr. Wojciecha J. Steca uzyskała 3-letnie stypendium doktorskie Prezesa PAN.

Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2004 roku

- Opracowanie po raz pierwszy rozdziału na enancjomery sulfotlenków arylowo trifluorometylowych i oznaczenie ich nadmiarów enancjomerycznych oraz absolutnej konfiguracji. (*prof. J. Drabowicz*)
- Opracowanie 6 etapowej syntezy zaawansowanego prekursora prostaglandynowego analogu TEI-9826. (*dr R. Żurawiński*)
- Opracowanie nowej i wydajnej metody syntezy odczynnika fosforylującego cyjanofosforanu dietylowego nie zanieczyszczonego izomerycznym izocyjanofosforanem dietylowym, w wyniku rozkładu 3-(O,O-dietylo-fosforylo)-1,2,4-ditiazolin-5-onu. (*dr hab. A. Łopusiński*)
- Wyjaśnienie stereochemicznego przebiegu reakcji asymetrycznego cyklopropanowania optycznie czynnych sulfotlenków α -fosforylowinylo-*p*-tolilowych z użyciem ylidów siarkowych i diazozwiązków oraz zaproponowanie modelu stanu przejściowego tej reakcji umożliwiającego przypisanie absolutnej konfiguracji powstającym produktom. (*prof. M. Mikołajczyk, dr W. H. Midura*)
- Opracowanie warunków stereokontrolowanej syntezy oligo(deoksyrybonukleozydo selenofosforanów) metodą oksatiafosfolanową (*mgr A. Maciaszek, dr P. Guga, prof. W. J. Stec*).
- Wykazanie stereozróżnicowanego przebiegu reakcji cyklizacji/oligomeryzacji S_P - i R_P -3'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-5'-OH-N^{Bz}-deoksycytydyny wobec DBU i wyjaśnienie obserwowanej stereokontroli procesu metodą modelowania molekularnego (*mgr D. Błaziak, dr M. Janicka, dr P. Guga, prof. A. Okruszek, prof. W. J. Stec*).
- Wykazanie, że wprowadzenie pary typu „wobble” znacznie obniża aktywność cząsteczki siRNA, natomiast zmiana wszystkich jednostek U na s²U w nici antysensowej, s²U na 3' końcu nici sensowej lub s²U w środku sekwencji nici antysensowej nie zmienia lub nieznacznie zwiększa aktywność siRNA w procesie indukcji zjawiska interferencji RNA (*mgr K. Sipa, mgr M. Maszewska, doc. B. Nawrot*).
- Opracowanie nowej metody tworzenia sieci polisiloksanowych w bloku (*dr. A. Kowalewska, Prof. W. Stańczyk*).
- Otrzymanie nowych hybrydowych ciekłych kryształów w oparciu o żywicę MQ (*dr. T. Ganicz, prof. W. Stańczyk*).
- Otrzymanie nowych funkcjonalizowanych materiałów krzemianowych metodą zol-żel w oparciu o nowe prekursory (*dr K. Różga-Wijas, prof. J. Chojnowski*)
- Obliczenie metodami kwantowo-mechanicznymi entalpii swobodnych i stałych równowag kolejnych etapów hydrolizy trifluorosilanu oraz kondensacji fluorosilanoli w fazie gazowej (*doc. M. Cypryk*).
- Opracowanie metody syntezy mikrosfer typu „core-shell” zawierających w powłoce poliglicydol, otrzymywanych w procesie heterogenicznej polimeryzacji wobec zarodków stanowiących jądra mikrosfer (*dr T. Basińska*).
- Opracowanie sposobu otrzymywania kopolimerów blokowych zawierających blok jonowy poli(fosforanu alkilenowego) (*blok jonowy*) metodą katalizowanej polikondensacji kwasu fosforowego z glikolami (*dr J. Pretula, dr K. Kałużyński*).
- Otrzymanie, po raz pierwszy, polimerowo-nieorganicznych hybryd w procesie kontrolowanej krystalizacji, zbudowanych z nanocząstek CaCO₃ o rozmiarach nie przekraczających 20 nm (*dr J. Pretula, dr K. Kałużyński*).
- Zbadanie wpływu historii termicznej i zarodkowania w poli(L-laktydzie) przy dużych przechłodzeniach na zimną krystalizację (*E. Piórkowska, R. Masirek*).
- Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek złota, bezpośrednio w matrycy polimerowej, przez rozkład prekursora organometalicznego. (*D. Wostek-Wojciechowska, J.K. Jeszka*)
- Zbadanie wpływu zapętleń makrocząstek w fazie amorficznej polimerów częściowo-kryształicznych na przebieg ich deformacji plastycznej (*Z. Bartczak*)
- Odkrycie nowej formy krystalograficznej występującej w kopolimerach jednorodnych propylenu i heksenu oraz metodami rentgenowskimi określenie parametrów komórki elementarnej (*A. Gałęski, E. Piórkowska*)
- Opracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego układów chiralnych przy użyciu spektroskopii MRJ w ciele stałym (*prof. dr hab. M. J. Potrzebowski, dr E. J. Tadeusiak*)
- Określenie korelacji między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych (*dr E. J. Tadeusiak*).

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.

Rozpoczęto badania nad asymetrycznym utlenianiem sulfidów arylowo-trójfluorometylowych. Wstępne wyniki badań własnych i prowadzonych wspólnie z grupą prof. Yagupolskiego z Instytutu Chemii Organicznej NAN Ukrainy wykazały, że przy wykorzystaniu różnego typu chiralnych utleniaczy (układy H_2O_2 /chiralny kwas organiczny, oksazyrydiny Davisa, modyfikowane układy Sharplessa, Kagana i Modeny) nadmiary enancjomeryczne powstających sulfotlenków nie przekraczały 30%.

Rozpoczęto, zakończone pełnym sukcesem, wstępne badania nad rozdziałem na enancjomery serii racemicznych sulfotlenków arylowo trójfluorometylowych przy wykorzystaniu techniki HPLC na chiralnych kolumnach. Przeprowadzono również wstępne eksperymenty nad stabilnością optyczną wyizolowanych w formie enancjomerycznie czystych połączeń.

Przy współpracy z zespołem prof. H. Dudecka z Uniwersytetu w Hanowerze opracowano efektywną metodę oznaczania nadmiarów enancjomerycznych układów z hiperwaleńnymi heteroatomami opartą o analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego ich dynamicznych adduktów z chiralnymi adduktami rodu (II).

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

Opracowano nową i wydajną syntezę odczynnika fosforylującego-cyjanofosforanu dietylowego w wyniku reakcji rozkładu 3-(O,O-dietylo)-fosforylo-1,2,4-ditiazolin-5-onu. W odróżnieniu od dotychczasowych metod, nowa metoda pozwala otrzymać odczynnik nie zanieczyszczony izomerycznym izocyjanofosforanem dietylowym.

W totalnej syntezie optycznie czynnego analogu TEI-9826 prostaglandyny, o właściwościach przeciwnowotworowych opracowano 6 początkowych etapów. W pierwszym etapie syntezy, alkilowano dianion acetylooctanu etylu jodkiem oktylowym, otrzymując odpowiedni β -ketoester. Redukcja grupy karbonylowej za pomocą $NaBH_4$ oraz silylowanie (TBDMS) utworzonego alkoholu dało ester, który został wykorzystany do acylowania anionu metylofosfonianu dimetylowego. Utworzony β -ketofosfonian poddano działaniu azydku tosylowego, a otrzymany diazo związek cyklizowano do cyklopentanonu w obecności tetraoctanu rodu, otrzymując w ten sposób podstawowy szkielet węglowy docelowego produktu TEI.

Przeprowadzono badania reakcji wolnorodnikowej cyklizacji z przeniesieniem atomu jodu w obecności azoinicjatora AIBN, wykorzystując modelowy 1-jodo-1-metylo-6-trimetylosililo-n-heks-5-ynylofosfonian (-)-dimentylowy, który zsyntezowano w wyniku wieloetapowej syntezy z 5-chloro-1-pentynu. W reakcji tej zamiast produktu cyklizacji otrzymano niespodziewanie produkt łańcuchowy w wyniku jednoczesnego przyłączenia się do potrójnego wiązania dwóch rodników izobutyronitrylowych i ataku trzeciego rodnika izobutyronitrylowego na atom jodu substratu.

W wyniku współpracy z Instytutem Chemii i Ochrony Środowiska Akademii J. Długosza w Częstochowie (prof. M. W. Wieczorek) wykonano syntezę, krystalizację i strukturę rentgenograficzną metylofosfonianu (-)-dimentylowego.

W porozumieniu z MITR Politechniki Łódzkiej (prof. Szajdzińska-Piętek) kontynuowano badania za pomocą techniki EPR reakcji addycji z przeniesieniem atomu jodu. Stwierdzono, że w reakcji jodometylofosfonianu dietylowego z 1-heksadecenem, przeprowadzonej w anizolu, w obecności AIBN bezpośrednio w sondzie spektrometru, stężenie rodników dietoksyfosforylometylowych jest również małe jak w reakcji przeprowadzonej poza sondą, bezpośrednio w kolbie reakcyjnej, tj. dla próbki $c=0,1$ mol/l, poniżej 10^{-8} mol/l lub poniżej 10^{-12} moli spinów w próbce, co było ważnym stwierdzeniem w ustaleniu mechanizmu tej reakcji.

Stwierdzono, że otrzymane fosfoniany 2-(2-karboetoksycykloheksenylo) ulegają reakcji Hornera-Wadswortha-Emmons, prowadząc zależnie od użytego aldehydu do różnych układów dienowych, które mogą być wykorzystane w syntezie produktów naturalnych o strukturze seskwiterpenowej.

Opracowywano strategię otrzymywania różnych dendrymerów polianionowych, które mogą być skutecznymi lekami przeciwwirusowymi. Uzyskano polikoniugaty typu dendrymer-pochodna kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego zawierającego reszty aromatyczne na powierzchni makrocząsteczki.

W totalnej syntezie optycznie czynnego Rosaprostolu, jako wyjściowe związki wykorzystano optycznie czynne sulfinylocyklopentenony: (-)-(R)-2-[2,4,6-triisopropylfenylosulfinylo]-2-cyklopentenon i (+)-(S)-2-p-toliliosulfinylo-2-cyklpentenon. Rodnikowa addycja tri-n-heksyloboranu do triisopropylfenylosulfinylocyklopentenonu prowadzi do otrzymania (3S)-3-heksylo-2-triisopropylfenylosulfinylocyklopentanonu. Dalsze alkilowanie otrzymanego cyklopentanonu 7-jodo-n-heptanem metylowym prowadzi do produktu alkilowania z niską wydajnością. Wykorzystano też drugi optycznie czynny związek o mniejszej zawadzie przestrzennej, a mianowicie p-toliliosulfinylo cyklopentenon. Addycja jodku n-heksylomagnezowego w obecności bromku cynku prowadzi do powstania optycznie czynnego 3-podstawionego cyklopentanonu, o niższej czystości optycznej (R/S=79/21). Przeprowadzona deoksygenacja grupy sulfotlenkowej z wykorzystaniem tetrajododifosforu daje odpowiedni sulfid, który jest związkiem bardziej trwałym niż odpowiadający mu sulfotlenek.

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

Kontynuując współpracę z Uniwersytetem w Caën (Francja) opracowano metodę syntezy optycznie czynnych sulfotlenków, pochodnych 2-fosfonotiolanów. Enancjomerycznie wzbogacone S-tlenki 2-fosfonotiolanów otrzymywano w wyniku diastereoselektywnego utleniania wyjściowych 2-fosfonotiolanów optycznie czynną oksazyrydyną w warunkach kinetycznego rozdziału (ee do 75%). Z kolei 2,3-didehydro-2-fosfonotiolany utleniało asymetrycznie tą samą oksazyrydyną do odpowiednich S-tlenków o ee=>83%. W dalszej części badań jeden z S-tlenków 2,3-didehydro-2-fosfonotiolanu zastosowano jako akceptor w reakcjach Michaela. Wstępne badania wykazały, że przy użyciu tiofenolu jako odczynnika nukleofilowego obserwuje się niespodziewany przebieg stereochemiczny reakcji, prowadzący do inwersji konfiguracji na sulfinylowym atomie siarki (analiza rentgenograficzna substratu i produktu). Trwają badania z użyciem innych odczynników nukleofilowych, mające na celu potwierdzenie ogólnego charakteru tego zjawiska i jego wyjaśnienia.

W ramach prowadzonych badań nad stereoselektywnym cyklopropanowaniem indukowanym obecnością chiralnej grupy sulfinyłowej przeprowadzono cyklopropanowanie optycznie czynnego sulfinyloakrylanu t-butyłu za pomocą ylidu sulfoniowego stabilizowanego grupą fosforylową, otrzymując odpowiednie cyklopropany z wysoką stereoselekcją. Stwierdzono, że cyklopropanowanie α -fosforylosulfotlenku można przeprowadzić również w reakcji z anionem bromooctanu etylu w obecności chlorku cynku, a stereochemia reakcji jest tak sama jak przy zastosowaniu EDSA. Wykonano syntezę sulfotlenku (1-difenylofosfosfinylo)winylo-*p*-tolilowego i przeprowadzono jego analizę strukturalną w oparciu o badania rentgenograficzne. Uzyskane wyniki pozwoliły zaproponować stan przejściowy w reakcji cyklopropanowania α -fosforylowinylo-*p*-tolilowych sulfotlenków, który jest odpowiedzialny za stereoselekcję tej reakcji.

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

Kontynuowano badania nad syntezą ligandów 1,1-bisfosfinowych oraz zastosowaniem ich kompleksów z metalami przejściowymi, jako katalizatorów, w reakcjach syntezy asymetrycznej. W oparciu o reakcje hydrocyrkonowania 2-fosfolenu opracowano metodę syntezy α -difenylfosfinofosfolanu oraz metodę otrzymywania nowych ligandów iminofosfinowych powstałych w wyniku reakcji Staudingera difenyłowego estru kwasu fosforoazydowego i 4-cyjano-2,3,5,6-tetrafluorofenyloazydu z wyżej wymienioną 1,1-bisfosfiną. Powyższe ligandy zostały otrzymane w postaci enancjomerycznie czystej. Otrzymano także kompleksy rutenowe z powyższymi ligandami.

Prowadzono badania nad zastosowaniem pochodnych 1,8-bis(difenylofosfino)naftyłu w syntezie chiralnych dwuzębnych C,P ligandów metali przejściowych.

Zaobserwowano możliwość przeprowadzenia reakcji monoborowania 1,8-bis(difenylofosfino)naftyłu za pomocą kompleksu BH_3/SMe_2 oraz brak produktu diborowania, mimo zastosowania nadmiaru odczynnika. Udowodniono łatwość podstawienia atomu wodoru w grupie BH_3 otrzymanego kompleksu atomem halogenu pod wpływem takich odczynników jak $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , MeI, co prowadzi do powstania sześciocząłowego produktu cyklicznego – kationu difosfanoboranowego.

Badanie reaktywności wiązania B-H kationu difosfanoboranowego w reakcjach z takimi odczynnikami jak HX (X=Cl, Br), Br_2 , $tBuLi$ potwierdziło dużą trwałość tego typu układów. Stwierdzono natomiast łatwość wymiany anionu w reakcji metatezy z KPF_6 .

1.5 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

Przeprowadzono wstępne badania nad zastosowaniem nadkrytycznego dwutlenku węgla (ScCO_2) jako rozpuszczalnika w reakcjach enzymatycznego kinetycznego rozdziału hydroksymetylofosfonianów. Uzyskano produkty o wartości ee do 88%, a więc generalnie niższych niż w przypadku zastosowania rozpuszczalników organicznych bądź cieczy jonowych. Badania te będą kontynuowane w ramach grantu KBN 3T09A 166 27.

Kontynuowano badania nad kinetycznym rozdziałem β -hydroksysulfonów drogą ich acetylowania przy użyciu lipaz. Stwierdzono, że dodanie katalitycznych ilości pirydyny pozwala przyspieszyć reakcję i zwiększyć jej enancjoselektywność (ee produktów do 90%). Wynik ten pozwala na zastosowanie procedury dynamicznego kinetycznego rozdziału, która realizowana będzie w ramach grantu KBN 3T09A 166 27.

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 oraz 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.

Kontynuowano prace nad wariantem metody oksatiafosfolanowej pozwalającym na stereokontrolowaną syntezę selenofosforanowych analogów oligonukleotydów, nowych sond molekularnych wykorzystywanych do badania oddziaływań biomolekuł metodą NMR oraz RTG. Wykorzystując rozdzielone na diastereomery 5'-O-dimetoksytrytylo -nukleozydo-3'-O-(2-seleno-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolanowe) pochodne wszystkich czterech nukleozydów zsyntezowano serię dinukleotydów $d(N_{P_{Se}}T)$ wykazując przy tym pełną stereoselektywność tworzenia internukleotydowego wiązania selenofosforanowego. Metodą enzymatyczną (za pomocą R_p -specyficznej fosfodiesterazy svPDE i S_p -specyficznej nukleazy P1) określono konfigurację absolutną na atomie fosforu w dinukleotydach wykazując, że izomer *s*low 2-seleno-1,3,2-oksatiafosfolanu jest prekursorem wiązania internukleotydowego o konfiguracji S_p . Stosując powyższe substraty zsyntetyzowano stereoregularne heksanukleotydy all- R_p -PSe- oraz all- S_p -PSe- o sekwencji zasad d(CTTCGA) i d(CTTCGA). Strukturę tych związków potwierdzono za pomocą spektrometrii masowej MALDI TOF. Wykazano, że prowadzenie końcowej detrytylacji „na nośniku” za pomocą 3,5% roztworu kwasu dichlorooctowego w dichlorometanie w znacznym stopniu zapobiega istotnej utracie selenu z wiązań internukleotydowych obserwowanej podczas detrytylacji „w roztworze” za pomocą 50% wodnego roztworu kwasu octowego.

Przeprowadzono prace mające na celu wykorzystanie metodologii oksatiafosfolanowej do wprowadzania reszty tiofosforanowej na funkcje egzoaminowe zasad nukleinowych nukleozydów. W oparciu o analizę ^{31}P NMR oraz FAB-MS wykazano, że 3',5'-dibenzoilodeoksycytydina ulega łatwo przekształceniu w odpowiednią pochodną N^4 -(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanową), która jednak przy próbach chromatografii na silikażelu ulega rozkładowi do wyjściowego blokowanego nukleozydu. Zaobserwowano również, że surowy związek reagował z 5'-OH-nukleozydami (np. AZT) z przeniesieniem reszty 2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanowej na atom tlenu 5'-O. Obserwowana nietrwałość N -(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanowych) pochodnych nukleozydów stanowiła podstawę do rozpoczęcia prac nad wariantem oksatiafosfolanowej syntezy tiofosforanowych analogów oligonukleotydów bez blokowania grup egzoaminowych zasad nukleinowych. Stosując 3'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolan) 5'-O-DMT-deoksyadenozyny zsyntetyzowano na fazie stałej heksanukleotyd d(TAAAAA) z wydajnością pojedynczego przyłączenia 90%.

Zsyntetyzowano nukleozydo-5'-O-oksatiafosfolany typu „spiro” – pochodne tymidyny i 2'-OMe-urydyny zawierające podstawnik (-)-kamfanoilowy w pozycji 3', oraz opracowano warunki ich podziału na diastereoizomery metodą chromatografii kolumnowej uzyskując preparaty o czystości diastereomerycznej >90%. Rozdzielone oksatiafosfolany poddano reakcji z odpowiednio blokowanym nukleozydem tymidylowym otrzymując tiofosforanowe dinukleotydy $T_{PS}T$ i $T_{PS}U_{OMe}$, których konfigurację określono metodą enzymatyczną. Wykazano, że szybciej migrujące izomery 5'-O-oksatiafosfolanowych pochodnych tymidyny i 2'-OMe-urydyny z podstawnikiem kamfanoilowym w pozycji 3' są prekursorami dinukleotydów o konfiguracji S_p .

Kontynuując badania nad stereozróżnicowaniem składu produktów katalizowanej za pomocą DBU cyklizacji/oligomeryzacji S_p - i R_p -3'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-5'-OH- N^{Bz} -deoksycytydyny wykonano modelowanie molekularne z użyciem programu Hyperchem. Obliczenia wykazały, iż dla substratu R_p bariera energetyczna procesu wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji jest o ok. 10 kcal/mol wyższa niż dla jego odpowiednika o konfiguracji S_p , najprawdopodobniej w wyniku zawady przestrzennej wywołanej przez podstawnik pentametylenowy. Taki wynik obliczeń tłumaczy tworzenie się znacznej ilości oligonukleotydów liniowych oraz makrocyclicznych w reakcji substratu R_p . Obliczenia przeprowadzone dla analogicznych substratów niepodstawionych w pierścieniu oksatiafosfolanowym

przewidywały brak różnicowania reakcji diastereomerów S_P i R_P , co potwierdzono doświadczalnie stwierdzając powstawanie w obu przypadkach jedynie cyklicznych 3',5'-tiofosforanów deoksycytydyny.

Przeprowadzono katalizowaną za pomocą DBU reakcję R_P -3'-O-(2-seleno-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolano)-5'-OH- N^{Bz} -deoksycytydyny (izomer *fast*). Wykazano, że w reakcji tworzy się cykliczny 3',5'-selenofosforan deoksycytydyny oraz, odpowiednio, makrocycliczny di- i trinukleotyd.

Kontynuowano badania przydatności triazyn i ich pochodnych do aktywowania kwasów fosforu. Wykazano, że w przeciwieństwie do estrów kwasów metanofosfonowych aktywacja kwasów tiofosforowych przebiega niemal wyłącznie na atomie tlenu i tworzone są aktywne O-triazynylio tiofosforany. Odpowiednie estry wyodrębniono i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (1H NMR, MS). Aktywacja estrów kwasów selenofosforowych nie jest reakcją chemoselektywną i tworzą się mieszaniny estrów O-triazynyliowych oraz Se-triazynyliowych.

Kontynuowano prace nad wyjaśnieniem mechanizmu reakcji pomiędzy $(CF_3COO)_2Hg$ i selenofosforanami alkilowymi. Wyodrębniono wcześniej postulowany krystaliczny związek rtęcioorganiczny tworzący się w reakcji pomiędzy $(EtO)_2P(O)SeEt$ i $(CF_3COO)_2Hg$ i w oparciu o analizę NMR/MS określono jego strukturę jako $(EtSe)Hg(OCOCF_3)$. Otrzymane kryształy poddano analizie rentgenowskiej w laboratorium prof. G. Bujacza (Politechnika Łódzka). Wstępne dane krystalograficzne potwierdziły prawidłowość przypisania struktury.

Kontynuowano prace nad otrzymywaniem α -tiorifosforanów nukleozydów metodą oksatiafosfolanową poprzez wykorzystanie jako substratów odpowiednio zablokowanych nukleozydo-5'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolanów). Stosując pochodną adenozyne wykazano, że w reakcji z pirofosforanem bis(tetra-n-butyloamoniowym) wobec DBU tworzy się oczekiwany α -tiorifosforan (ok. 60% surowej mieszaniny poreakcyjnej - ^{31}P NMR), który ulega w znacznym stopniu rozkładowi w trakcie usuwania grup ochronnych (odblokowany czysty produkt izolowano z wydajnością 14%).

Wykonano wstępne badania nad wykorzystaniem metody oksatiafosfolanowej do syntezy α -tiodifosforanów nukleozydów. W reakcji 5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanu) 3'-O-acetyltymidyny z fosforanem bis(tetra-n-butyloamoniowym) w obecności DBU tworzył się pożądaný α -tiodifosforan 3'-O-acetyltymidyny (64% surowej mieszaniny poreakcyjnej - ^{31}P NMR), jednak produkt pozbawiony grup ochronnych wyizolowano metodą chromatografii jonowymienną jedynie z wydajnością 26%.

Podjęto próby utleniania α -tiorifosforanów nukleozydów do odpowiednich trifosforanów. Wykorzystując jako substrat ATP α -S, w reakcji z nadtlaniem wodoru lub z nadtlaniem potasu otrzymano ATP z wydajnością, odpowiednio, 73 i 63%.

Kontynuowano próby wykorzystania metody oksatiafosfolanowej w procesie polikondensacji. Zsyntetyzowano pochodną 1,4-bis(hydroksymetylo)benzenu zawierającą na jednym z atomów tlenu grupę 2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanową. Otrzymany bifunkcyjny substrat poddano reakcjom polikondensacji w roztworze acetonitrylowym w obecności DBU. Otrzymane produkty charakteryzowały się jednak niskim stopniem polimeryzacji; najdłuższy zidentyfikowany oligomer składał się z 7 powtarzalnych jednostek tiofosforanowych (MW 1512).

Wykazano, że chlorek nitrozyli reaguje w roztworze CH_2Cl_2 z solami diestrów tiokwasów oraz ditiokwasów fosforu dając odpowiednie disulfidy.

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

Kontynuowano badania nad aktywnością fosforoamidazową osocza ludzkiego oraz surowicy płodów cielęcych. Stwierdzono, że immunoprecypitaty otrzymane z osocza ludzkiego oraz surowicy płodów cielęcych za pomocą przeciwciał monoklonalnych 3E8, i 2D7.3, skierowanych przeciwko białku NPP1, wykazują aktywność fosforoamidazową w stosunku do modelowych koniugatów AMP o strukturze amidofosforanowej (AMP-pNA, AMP-Lys). Degradacja AMP-pNA jest hamowana przez ATP α S, znany inhibitor białka NPP1. Na tej podstawie postawiono hipotezę, że za aktywność fosforoamidazową osocza ludzkiego oraz surowicy płodów cielęcych jest odpowiedzialna rozpuszczalna forma białka NPP1, posiadająca również aktywność 3'-egzonukleazy degradującej fosfodiesterowe wiązania internukleotydowe, w tym także wiązania tiofosforanowe o konfiguracji R_P . Wyniki uzyskane na podstawie prac prowadzonych w ZCHB wskazują, że NPP1 (nukleotydowa pirofosfataza/fosfodiesteraza) ma znacznie szerszą aktywność substratową od dotychczas prezentowanej w literaturze. Biorąc pod uwagę możliwość degradowania przez białka NPP szerokiej gamy diestrów kwasu fosforowego (mononukleotydy, oligonukleotydy, amidofosforany, lizofosfolipidy) wydaje się uzasadnione przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań nad aktywnością substratową przedstawicieli tej grupy enzymów. W tym celu podjęto próby wyizolowania ze śluzówki jelita cienkiego wołu białka homologicznego do ludzkiej formy NPP1.

Rozpoczęto prace nad enzymatyczną syntezą tiofosforanowych analogów DNA techniką PCR z wykorzystaniem stereozdefiniowanych α -tiorifosforanów deoksyrybonukleozydów. Wykorzystując primery specyficzne dla amplifikacji genu *CagA* i trifosforany deoksyadenozyny, deoksyguanozyny i deoksycytydyny oraz α -tiorifosforan tymidyny o konfiguracji R_P lub S_P przeprowadzono reakcję PCR za

pomocą termostabilnych polimeraz DNA: Taq, Opti lub Pfu. Jako matrycę wykorzystano bakteryjne DNA izolowane z tkanek śluzówki żołądka pacjentów zainfekowanych bakterią *H. pylori*. W reakcji PCR z niewielką wydajnością otrzymano produkt powielania DNA w reakcji z TTP- α S [S_P] jak i z TTP- α S [R_P]. Wyizolowano białko *Fhit* i wyznaczono stałe inhibicji otrzymanego preparatu dla sześciu zsyntetyzowanych w ZChB połączeń o charakterze koniugatów nukleotydowych.

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

Kontynuowano badania nad zastosowaniem zjawiska interferencji RNA do wyciszenia genu białka BACE. Skonstruowano plazmidy pPUR-tRNA-mh6 i pPUR-tRNA-mh9 skierowane na sekwencje homologiczne w mRNA ludzkiego i mysiego białka BACE. Wobec problemów z amplifikacją i sekwencjonowaniem wstawek tworzących struktury typu spinki do włosów konstrukty te otrzymano w wyniku chemicznej syntezy i enzymatycznej ligacji kilku krótszych oligonukleotydów (około 30 nt). Aktywność siRNA kodowanych w plazmidach pPUR-tRNA-mh6, pPUR-tRNA-mh7 i pPUR-tRNA-mh9 zbadano w linii ludzkich komórek HEK293 oraz mysich komórek *neuroblastoma* NEURO-2A. Wewnątrzkomórkowo generowane siRNA wykazują zbliżoną aktywność w obu badanych liniach komórkowych – największy efekt wyciszenia obserwowano w przypadku plazmidu pPUR-tRNA-mh9 (40 % i 50 %, odpowiednio, w komórkach NEURO-2A i HEK293).

Przeprowadzono badania aktywności plazmidu pPUR-tRNA-KS7 w komórkach HEK293. Wykazano zależność stężeniową i czasową poziomu ekspresji transkryptu shRNA, którego maksimum przypada na 36 godzin po transfekcji. Najwyższy poziom ekspresji plazmidu odpowiada najniższej ekspresji genu białka docelowego (38 % poziomu oznaczonego w lizatach komórek kontrolnych t.j. transfekowanych plazmidem bez wstawki kodującej shRNA).

Określono zależność wielkości wyciszenia od liczby par typu „wobble” w dupleksie siRNA. W tym celu komórki HEK293 transfekowano odpowiednimi plazmidami pUC-tRNA-KS7. Wprowadzenie 2 i 5 par typu „wobble” spowodowało znaczące obniżenie aktywności badanych plazmidów (40 % dla niemodyfikowanego pUC-tRNA-KS7, 15 % dla pUC-tRNA-KS7-2W, brak aktywności plazmidu pUC-tRNA-KS7-5W).

Zaprojektowano i zsyntezowano dwa konstrukty siRNA skierowane na mRNA białka CacyBP i oraz jedną cząsteczkę (o sekwencji wcześniej opublikowanej) skierowaną na mRNA białka Sgt1. Konstrukty te przygotowano do badań funkcjonalnych realizowanych w zespole prof. J.Kuźnickiego (IBD PAN im. Nenckiego w Warszawie). Wstępne badania w systemie komórkowym potwierdziły zdolność wszystkich trzech wytworzonych siRNA do obniżania ekspresji docelowych genów.

Rozpoczęto badania nad wpływem czynników strukturalnych na aktywność cząsteczek siRNA w oparciu o model komórkowy „dual fluorescence assay”. Narzędziem w tych badaniach są skierowane na gen GFP chemicznie modyfikowane cząsteczki siRNA. W tym celu opracowano warunki transfekcji komórek HeLa plazmidami pEGFP-C1 i pDsRed-N1, warunki lizy komórek oraz odczytu fluorescencji za pomocą czytnika do płytek Synergy HT, oraz warunki ko-transfekcji komórek HeLa plazmidami łącznie z siRNA. Określono aktywność dwóch konstruktyw siRNA: G1 (240-259) o znanej sekwencji, oraz oryginalnego G2 (233-251). Obie cząsteczki wykazały zdolność do hamowania ekspresji genu białka zielonej fluorescencji (przy stężeniu 10nM odpowiednio 75 % i 90 % wyciszenia w stosunku do komórek kontrolnych). Ponadto cząsteczka G2 wykazała taką samą aktywność przy stężeniu 1,0 nM, zachowując zdolność do obniżenia ekspresji GFP o 50 % przy stężeniu 0,1 nM. Potwierdzono korelację pomiędzy intensywnością fluorescencji a poziomem mRNA białek GFP i RFP w komórkach HeLa metodą RT-PCR. Wykorzystując sekwencję G2 siRNA skierowanego na mRNA białka GFP zaprojektowano i zsyntetyzowano konstrukty siRNA zawierające modyfikacje zasad azotowych. Resztę 2-tiourydyny (s²U) wprowadzono na 3'- koniec nici sensowej i 5'-koniec nici antysensowej. W nici antysensowej zamieniono także wszystkie reszty urydyny (7 jednostek) na s²U oraz wprowadzono modyfikacje w nici antysensowej w sąsiedztwie hydrolizowanego wiązania w docelowym mRNA: para typu „wobble” znajdowała się w pozycji 9, s²U w pozycji 10 oraz obie modyfikacje wprowadzone były jednocześnie. Zbadano zdolność modyfikowanych cząsteczek siRNA do obniżenia ekspresji genu białka GFP. Wprowadzenie pary typu „wobble” znacznie obniżyło aktywność cząsteczki G2 (obniżenie o 60 %); efekt ten został „złagodzony” przez wprowadzenie jednostki s²U w sąsiadującej pozycji (obniżenie o 80 %). Pozostałe modyfikowane cząsteczki siRNA (zmiana wszystkich U na s²U w nici antysensowej, s²U na 3' końcu nici sensowej lub s²U w środku sekwencji nici antysensowej) wykazywały aktywność zbliżoną do G2 lub nieznacznie wyższą (w przypadku, gdy s²U wprowadzono na 5' koniec nici antysensowej).

Badano zdolność wnikania DNA do pięciu linii komórkowych (HEK293Tsw, HEK293T, IMR-32, SH-SY5Y i HeLa) oraz wpływ sposobu podawania DNA na przeżywalność komórek. Do badań zastosowano plazmid kodujący białko zielonej fluorescencji (pHyEGFP) oraz DNAzym (35-mer) koniugowany z fluoresceiną. W teście MTT stwierdzono, że przeżywalność komórek jest wyższa przy transfekcji kompleksem DNA / lipofektyna niż po traktowaniu samą lipofektyną. Stwierdzono także, że komórki IMR-32 tracą swoją adherentność, co powoduje trudności w ocenie pobierania DNA. Komórki linii

HEK293T najłatwiej ulegają transfekcji i najlepiej wchłaniają kwasy nukleinowe. Wyższą zdolność wnikania dokomórkowego niż dla dwuniciowych plazmidów DNA odnotowano dla krótkich, jednoniciowych fragmentów DNA. Stwierdzono, że komórki linii HEK293Tsw i SH-SY5Y, które wykazywały słabą fluorescencję białka GFP, w doświadczeniu z DNAzymem znakowanym fluoresceiną wykazują intensywne świecenie.

We współpracy z Uniwersytetem Medycznym w Łodzi (dr K. Stec-Michalska) prowadzone są badania poziomu ekspresji genu białka *Fhit* u pacjentów z niedomaganiem żołądkowymi w zależności od obecności bakterii *Helicobacter pylori* i rodzinnego obciążenia rakiem żołądka. Poziom ekspresji genu białka *Fhit* w biopunktatach pobranych od pacjentów oznaczano metodą RT-PCR jako stosunek ilości produktu amplifikacji mRNA białka *Fhit* do mRNA białka kontrolnego GAPDH. Wykazano, że utrata ekspresji genu białka *Fhit* w błonie śluzowej żołądka z towarzyszącą infekcją *H. pylori*, zwłaszcza u osób obciążonych rodzinnym występowaniem raka żołądka, sugeruje udział tej bakterii w patogenezie raka żołądka. Trwają przygotowania do zastosowania w w/w badaniach techniki *Real Time PCR*.

We współpracy z zespołem prof. J.-P. Majorala (pobyt stażowy C. Padie) kontynuowano badania cytotoksyczności oraz przydatności dendrymerów do wprowadzania kwasów nukleinowych do komórek, realizowane w ramach programu LEA. Z czterech otrzymanych dendrymerów nowej generacji A1, A2, A3 i A4, do badań użyto tylko dendrymery A1 i A4, gdyż tylko te związki wykazywały wymaganą rozpuszczalność w wodzie. Komórki HEK293 nie wykazywały wrażliwości na obecność w podłożu dendrymeru A1, natomiast dendrymer A4 w stężeniach 50 µg/ml powodował wysoką stymulację wzrostu komórek (blisko 145% wartości kontrolnych), natomiast w niższych stężeniach (5 -20 µg/ml) stymulację wzrostu komórek HeLa. Dendrymer A4 wywierał cytotoksyczne działanie na komórki HUVEC.

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

Kontynuowano prace nad zastosowaniem metody oksatiafosfolanowej do syntezy koniugatów nukleozydów z aminokwasami, zawierających jako łącznik ugrupowanie N-acyloamidotio(seleno)fosforanowe. Przeprowadzono syntezę N-prolyloamidotio(seleno) fosforanowych koniugatów 5'-O-adenozyny, analogów naturalnego antybiotyku *fosminozyiny*.

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

W ramach badań nad nowymi analogami acyklicznych nukleozydów o właściwościach przeciwwirusowych we współpracy z zespołem prof. E. De Clercq (Rega Institute, Leuven) kontynuowano badania biologiczne wytworzonych w Z.Ch.B. 10 związków - pochodnych kwasu bis(hydroksymetylo)fosfinowego (BHPA) oraz tlenku tris(hydroksymetylo)fosfiny (THPO), które testowano na aktywność przeciw wirusowi cytomegalii i wirusowi VZV w komórkach HEL (human embryonic lung cells). Komórki HEL infekowane były dwoma wektorami wirusa CMV (AD-169 i Davisa) lub wirusem VZV z genem kinazy tymidylanowej (TK⁺) lub bez genu (TK⁻). Nie zaobserwowano specyficznych efektów przeciwwirusowych dla żadnego z badanych związków. Wyniki tych badań wraz z danymi ubiegłorocznymi (synteza związków i badanie aktywności przeciwko wirusom: Parainfluenza, Sindbis, Punta Tora, Respiratory Syncytial Virus, wirusy opryszczki HSV 1 i HSV 2, Reovirus, Coxsackie B4, Vaccinia Virus i Vesicular Stomatitis Virus) zostały opublikowane.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Polimerów Heteroorganicznych

3. Chemia organicznych związków krzemu i polimerów krzemoorganicznych.

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.

Wykonano syntezy liniowych polimerów siloksanowych zawierających ugrupowania trimetoksylilowe w łańcuchach bocznych wykorzystując reakcję hydrosililowania trimetoksywinylosilanu za pomocą poli(metylosiloksanu) i poli(metylo-co-dimetylosiloksanu). Grupy metoksylilowe zostały wykorzystane do otrzymania termoodpornych łączników siloksanowych w reakcjach sieciowania w wyniku procesu zol-żel przebiegającego w bloku, w cienkich warstwach polimeru. Sieciowanie było prowadzone wobec soli difenylojodoniowych związanych z anionami o niskiej nukleofilowości [SbF_6^- , BF_4^- , $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$], które rozpadają się w wyniku naświetlania promieniowaniem UV z wytworzeniem mocnych kwasów. Na układzie modelowym $[(\alpha,\omega\text{-bis-trimetoksyliloetylo})\text{-tetrametylodisiloksanie}]$ określona została zależność szybkości sieciowania od rodzaju anionu soli jodoniowej (jego nukleofilowości i zdolności tworzenia trwałych wiązań Si-F). Powstałe sieci siloksanowe charakteryzują się strukturą typu $\text{M}_x\text{D}_y\text{T}_z$ ($\text{M}=\text{R}_3\text{SiO}^-$, $\text{D}=\text{R}_2\text{SiO}_2^-$, $\text{T}=\text{RSiO}_3^-$) i wysoką odpornością termiczną, na którą dodatkowy wpływ ma wstępna obróbka termiczna usieciowanego siloksanu.

Opracowano metodę syntezy rozgałęzionych polisiloksanów o budowie gwiazdowej zawierających reaktywne grupy winylowe podwieszane do ramion gwiazdy. Reaktywnym rdzeniem do takiej gwiazdy jest cykliczny siloksan zawierający grupy 2-(3-chloropropylodimetylosililo)etylowe podwieszane do atomów krzemu. Na grupach tych następnie jest prowadzona terminacja żyjącego polisiloksanu otrzymanego metodą polimeryzacji anionowej 2,4,6-triwinylotrimetylocyclo-trisiloksanu, bądź 2-winylopentametylocyklotri-siloksanu. Wykonano badania otrzymanego polimeru metodami ^1H NMR i ^{29}Si NMR oraz chromatografii żelowej. Opracowana metoda pozwala na kontrolę długości ramion i liczby grup winylowych.

3.2 Badania mechanizmów procesów prowadzących do polisiloksanów i ich kopolimerów.

W związku z doniesieniami o możliwościach wykorzystania fluorosilanów do syntezy silseskwioxanów, produktów budzących coraz większe zainteresowanie w świecie, zbadano metodami teoretycznymi termodynamikę i kinetykę hydrolizy modelowych fluorosilanów w warunkach obojętnych i kwaśnych w fazie gazowej oraz porównano ją z wynikami dla analogicznych chlorosilanów.

W tym celu wykonano obliczenia *ab initio* struktur i energii swobodnych modelowych silanów, ich kompleksów z wodą oraz stanów przejściowych w reakcji hydrolizy. W przeciwieństwie do chlorosilanów, hydroliza fluorosilanów jest termodynamicznie niekorzystna ($\Delta G > 0$) i staje się coraz bardziej niekorzystna ze wzrostem podstawienia n w szeregu $\text{RSiF}_{3-n}(\text{OH})_n$. Po podstawieniu jednej grupy OH kondensacja staje się bardziej korzystna niż dalsza hydroliza. Niższe bariery dla hydrolizy chlorosilanów wskazują, że reakcja ta jest szybsza niż hydroliza fluorosilanów. Bariery energetyczne kolejnych etapów hydrolizy polichlorosilanów maleje ze wzrostem n , co tłumaczy obserwowany wzrost szybkości hydrolizy ze stopniem podstawienia grupami OH w szeregu $\text{RSiCl}_{3-n}(\text{OH})_n$.

3.3 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.

Wykonano syntezy nowych ciekłokrystalicznych układów hybrydowych - oligomerów, zakończonych ugrupowaniami mezogenicznymi z unikalnymi łącznikami krzemoorganicznymi, zawierającymi regularnie rozmieszczone mery karbosilanowe, silazanowe i siloksanowe. Zbadano metodami mikroskopii optycznej i rentgenografii właściwości mezomorficzne tych układów. Wstępne badania dowiodły występowania w dwóch przypadkach unikalnej "rozcieńczonej" ("diluted") fazy nematycznej i smektycznej w szerokim zakresie temperatur (od -50 do $+80^\circ\text{C}$). Właściwości takich oligomerów ciekłokrystalicznych, obok struktury mezogenicznych rdzeni są także funkcją struktury i stopnia oligomeryzacji łańcucha. Nową grupę otrzymanych układów hybrydowych stanowią także oligomery siloksanowe typu MQ, otrzymane drogą hydrosililowania mezogenicznych alkenów tanimi siloksanami uzyskanymi z tetraetoksyilanu

i dimetylochlorosilanu. Wstępna ocena ich właściwości stawia takie hybrydy na równi z liniowymi (boczno-łańcuchowymi) i cyklicznymi siloksanami. Wykazano istnienie faz nematycznych i smektycznych (A i C). Równolegle kontynuowano i zakończono prace nad polimerami ciekłokrystalicznymi, opartymi na dendrytycznych polisiloksanach, które miały na celu zbadanie wpływu topologii polimerów na ich własności ciekłokrystaliczne (publikacja przesłana do druku). Dowiedziono, że topologia ta ma bardzo istotny wpływ na rodzaj generowanej mezofazy. Wykazano, że systemy o różnej architekturze głównych łańcuchów polimerów są zdolne do generowania różnych mezofaz (smektycznej A lub kolumnowej ortogonalnej), mimo że posiadają one identyczne ugrupowania mezogeniczne.

3.4 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemianowo-polisiloksanowych

Opracowano syntezę nowych monomerów polimeryzacji zol-żel, które pozwalają wprowadzić do krzemianowego materiału ceramicznego elastyczne segmenty liniowego polisiloksanu. Materiał ceramiczny otrzymany z tych monomerów powinien się charakteryzować większą wytrzymałością mechaniczną i niższą hydrofilowością od materiału otrzymanego klasyczną metodą z tetraetoksylanu i tetrametoksylanu. Jeden z otrzymanych monomerów zawiera także reaktywne grupy winylowe, za pomocą których możliwe jest dalsze funkcjonalizowanie materiału krzemionkowego. Nowe monomery zastosowano do syntezy aerożeli, a także do syntezy mikrocząstek, prowadząc polimeryzację zol-żel w roztworze z zastosowaniem czwartorzędowych soli amoniowych z łańcuchem oktylowym. Otrzymano mikrocząstki o kształtach regularnych i nieregularnych i wymiarach submikronowych.

Otrzymano także reaktywne aerożele i mikrocząstki zawierające grupy winylowe, z których znaczna część jest reaktywna w stosunku do zewnętrznego reagenta. Grupy winylowe muszą więc znajdować się na powierzchni lub w obszarze bliskim powierzchni. Reaktywność grup winylowych była badana metodą bromowania. Wykonane zostały także wstępne badania możliwości syntez hybryd otrzymanych materiałów krzemionkowych z polisiloksanami.

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.*

4.2 *Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste zawierające segmenty hydrofilowe i biodegradowalne. Gwiaździste poliestry kwasu fosforowego.*

4.3 *Mechanizm i kinetyka polimeryzacji cyklicznych eterów i estrów. Kopolimeryzacja oksetanów.*

4.4 *Nowe typy mikrosfer o hydrofilowej warstwie powierzchniowej. Zastosowanie do diagnostyki *Helicobacter pylori*.*

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

Opracowano sposób otrzymywania podwójnie hydrofilowych jonowo-niejonowych polimerów blokowych zbudowanych z poli(tlenku etylenu) (*blok niejonowy*) i poli(fosforanu alkilenowego) (*blok jonowy*) metodą bezpośredniej polikondensacji kwasu fosforowego z glikolem etylenowym w obecności eteru monometylowego poli(glikolu etylenowego). Po raz pierwszy otrzymane zostały poliestry kwasu fosforowego w bezpośredniej kondensacji kwasu fosforowego. Budowę kopolimerów ustalono metodami: chromatograficzną, NMR i MALDI-TOF-ms. Kopolimer ten został użyty jako modyfikator krystalizacji węgla wapnia. Otrzymano bardzo regularne sferyczne krystality o wąskim rozrzucie rozmiarów. Kryształy złożone są z drobnych nanokryształów (~ 20 nm), które są spojone fragmentami jonowymi kopolimeru blokowego.

4.2. *Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste zawierające segmenty hydrofilowe i biodegradowalne. Gwiaździste poliestry kwasu fosforowego.*

W roku 2004 badano reakcję powstawania polimerów gwiaździstych w wyniku reakcji liniowych monometylowych eterów poli(glikolu etylenowego) (MPEG) z diepoksydami: eterem diglicydowym glikolu etylenowego (DGEEG) oraz neopentylowego (DGENPG). Do syntezy użyto MPEG o różnych masach molowych: 550, 750 oraz 2000. Okazało się, że we wszystkich tych przypadkach istnieje górna granica udziału diepoksydu ($[\text{diepoksyd}]/[\text{MPEG}]$), powyżej której powstaje nierozpuszczalny produkt o usieciowanej strukturze. Granica wzrasta wraz ze wzrostem masy molowej użytego prekursora. Jednocześnie zaobserwowano, że całkowitemu przereagowaniu diepoksydu nie towarzyszy całkowite przereagowanie prekursora. Zawartość prekursora w końcowej mieszaninie reakcyjnej zmniejsza się wraz ze wzrostem stosunku $[\text{diepoksyd}]/[\text{MPEG}]$. Dopiero zastosowanie MPEG 2000 pozwoliło na uzyskanie warunków, w których obydwie składniki przereagowują ilościowo.

Niektóre polimery gwiaździste były fosforylowane. W ten sposób otrzymano fosforylowane polimery gwiaździste zawierające grupy fosforanowe na rdzeniu - o różnym stopniu podstawienia monoestrami kwasu fosforowego. Stopień fosforylacji określano na podstawie analizy widm ^{13}C NMR z integracją sygnałów.

Analizę otrzymanych polimerów prowadzono za pomocą widm ^1H i ^{31}P NMR oraz metodą SEC z potrójną detekcją (refraktometria różnicowa, wiskozymetria, rozpraszanie światła). Wyznaczone masy molowe polimerów dochodziły do 120 000 a liczby ramion do 100.

Polimery gwiaździste zostały wykorzystane jako ciekłe membrany w pracach Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Jedna z fosforylowanych gwiazd okazała się najszybszym spośród znanych przenośników jonów cynku i miedzi.

Opracowano metodę Monte Carlo modelowania reakcji diepoksydów z alkoholami oraz metodę Monte Carlo modelowania ewolucji mikrostruktury łańcuchów w kopolimeryzacji. Przeprowadzono serię eksperymentów modelowania w.w. procesów. 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.

4.3. *Mechanizm i kinetyka polimeryzacji cyklicznych eterów i estrów. Kopolimeryzacja oksetanów.*

Otrzymano polimery gwiaździste tlenu etylenu (EO) z zastosowaniem wielofunkcyjnego multihydroksyowego makroinicjatora – poli(3-etylo-3-hydroksymetylooksetanu) (poli-EOX). Porównano sposoby polegające na otrzymywaniu polimerów gwiaździstych w wyniku kationowej i anionowej

polimeryzacji EO wobec poli-EOX oraz kationowej polimeryzacji EOX zawierającego krótkie łańcuchy poli-EO. Na podstawie analizy widm ^1H NMR określono efektywność inicjowania polimeryzacji EO i określono warunki, w których efektywność inicjowania jest ilościowa to znaczy liczba ramion w polimerze gwiazdzistym jest równa liczbie grup hydroksylowych w cząsteczce makroinicjatora.

Zbadano przebieg anionowo-koordynacyjnej kopolimeryzacji oksiranu (tlenku etylenu (EO)) i ϵ -kapolaktonu (CL) inicjowanej tris-izopropoksytrem (THF, 80°C). Metodą analizy widm ^1H NMR i MALDI-TOF wykazano, że w procesie z dozowaniem bardziej reaktywnego monomeru (CL) powstają kopolimery multiblokowe [poli(EO)-blok-poli(CL)]_n, a więc o strukturze niemożliwej do otrzymania metodą tradycyjnie prowadzonej kopolimeryzacji EO/CL (dr inż. A. Kowalski).

Modelowanie reakcji kopolimeryzacji wykazało, że można kontrolować mikrostrukturę kopolimeru poprzez właściwie dobrane warunki prowadzenia kopolimeryzacji – ciągłe dodawanie do układu jednego komonomeru z kontrolowaną szybkością (lub obu w kontrolowanej proporcji i z kontrolowaną szybkością).

4.4 Nowe typy mikrosfer o hydrofilowej warstwie powierzchniowej. Zastosowanie do diagnostyki Helicobacter pylori.

Opracowano metodę syntezy mikrosfer typu rdzeń-powłoka („core-shell”) o polistyrenowych rdzeniach i poliglicydolowych powłokach otrzymywanych na drodze zarodkowej kopolimeryzacji dyspersyjnej styrenu i makromonomerów poliglicydolu, w której rolę zarodków pełnią wcześniej zsyntetyzowane mikrosfery polistyrenowe. Wykazano przydatność otrzymanych mikrosfer do kowalencyjnej immobilizacji białek, w tym antygenów *Helicobacter pylori*, z jednoczesnym, znacznym ograniczeniem ich niekontrolowanej adsorpcji na mikrosferach. Przewidywana jest kontynuacja prac mających na celu zbadanie możliwości syntezy mikrosfer o średnicach w zakresie do kilku mikrometrów oraz ich modyfikacji mającej na celu wprowadzenie grup karboksylowych do warstwy powierzchniowej mikrosfer.

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 Funkcjonalizowanie polietylenu z wykorzystaniem ultradźwięków

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

5.4 Otrzymywanie cienkowarstwowych materiałów krzemotlenowociekowych ($a\text{-Si:N:CH}$) w selektywnym procesie plazmowym CVD z udziałem plazmy azotowej.

5.5 Struktura i właściwości komercyjnych polimerów w pełni biodegradowalnych.

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

Kontynuowano badania nad krystalizacją ze ścinanego stopu poliolefin zawierających nanocząstki montmorylonitu. Przeprowadzone badania rentgenowskie pokazały występowanie orientacji w kierunku ścinania łańcuchów makrocząstek tworzących kryształy polipropylenu. Podczas ścinania stopu dochodzi do znaczącego zwiększenia zarodkowania sferolitycznego, nie obserwowanego podczas ścinania stopu czystego polipropylenu.

Kontynuowano badania wpływu zapętleń makrocząstek w fazie amorficznej polimerów częściowo-krystalicznych na przebieg ich deformacji plastycznej. Stwierdzono istnienie zależności lokalnej gęstości zapętleń w fazie amorficznej i w konsekwencji odpowiedzi mechanicznej polimeru częściowo-krystalicznego od jego masy cząsteczkowej. Zależność ta wynika z rozplątywania części łańcuchów podczas wzrostu kryształów oraz wypychania pozostałych zapętleń do amorficznych warstw międzylamelarnych.

Prowadzono badania krystalizacji i powstającej w jej wyniku struktury nadcząsteczkowej oraz ich wpływu na właściwości mechaniczne i przebieg procesu deformacji kopolimerów propylenu, etylenu i butenu-1, a także ich mieszanin.

Prowadzono badania struktury i przebiegu deformacji plastycznej próbek polipropylenu izotaktycznego skryształizowanych w fazie α oraz β i γ .

Kontynuowano badania dotyczące właściwości mechanicznych polietylenu wysokiej gęstości z kryształami o różnej grubości otrzymywanego za pomocą krystalizacji pod wysokim ciśnieniem. Przeprowadzono badania mechaniczne jednoosiowego ściskania ze skokową zmianą szybkości odkształcenia. Na podstawie wyników tych badań oszacowano objętości aktywacji kryształów PE.

Inny zestaw próbek PE o grubościach z zakresu 20nm do 190nm sporządzono do mechanicznej dynamicznej analizy termicznej w celu ustalenia zależności położenie na skali temperatury pik relaksacji (od grubości kryształów w próbce polietylenu.

Przeprowadzono badania morfologii próbek PE krystalizowanych pod wysokim ciśnieniem odkształconych w różnym stopniu.

Kontynuowano badania tekstury folii PEN deformowanych w różny sposób i w różnych warunkach.

Kontynuowano prace nad probabilistycznym podejściem do opisu mikrostruktury powstającej podczas krystalizacji przy ograniczeniach przestrzennych i zarodkowaniu krystalizacji na brzegach materiału. Wyprowadzono zależności opisujące powstawanie struktury sferolitycznej i jej postać po zakończeniu krystalizacji. Otrzymano rezultaty zgodne z wynikami symulacji komputerowej krystalizacji sferolitycznej w takich układach i wynikami badań doświadczalnych. Wysłano do druku publikację.

We współpracy z Case Western Reserve University zbadano strukturę i właściwości kopolimerów jednorodnych propylenu z heksenem-1. Odkryto nową formę krystalograficzną powstającą w kopolimerach z dużą zawartością heksenu. Forma ta zbudowana jest również z merów heksenowych. Określono rodzaj i rozmiary komórki elementarnej. Opracowano publikację do *Macromolecules* (po korekcie szcztkowej).

5.2. Funkcjonalizowanie polietylenu z wykorzystaniem ultradźwięków.

Kontynuowano badania nad funkcjonalizowaniem polietylenu w polu ultradźwiękowym w kierunku doboru odpowiednich wymiarów i kształtu głowicy ultradźwiękowej w celu poprawy efektywności układu;

mieszalnik rolowy Brabender – głowica ultradźwiękowa. Zoptymalizowano kształt głowicy, intensywność i dawkę ultradźwięków w celu efektywnego szczepienia glicydyłu metakrylowego na polietylenie. Zbadano postępowanie sieciowania polietylenu w funkcji intensywności i czasu trwania sonikacji.

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

Opracowano metodę wytwarzania nanocząstek metali (Au, Pd) bezpośrednio w matrycy polimerowej przez rozkład prekursora organometalicznego (we współpracy z LCC w Tuluzie w ramach projektu DESMOL i grantu M. Curie). Wykorzystano prekursory dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, wytwarzając ich stałe roztwory w matrycach polimerowych (polistyrenie, polimetakrylanie metylu). Następnie, w wyniku rozkładu termicznego prekursora, otrzymano nanocząstki o rozmiarach 2-15 nm (w zależności od stężenia, rodzaju prekursora i sposobu jego rozkładu). Rozmieszczenie nanocząstek otrzymanych tą metodą w matrycy było znacznie bardziej równomierne niż w przypadku otrzymania ich w roztworze, a następnie zmieszania z roztworem polimeru i wylania filmu. Stwierdzono również, że rozkład cienkiej warstwy prekursora na podłożu (stężenie prekursora 100%) prowadzi do powstawania nanocząstek o niewielkich rozmiarach (ok. 10 nm) i ich rozmieszczenia w postaci warstwy na podłożu. Uzyskane wyniki były przedmiotem komunikatu na międzynarodowej konferencji CMME'04 i 2 publikacji, a także stanowiły część rozprawy doktorskiej mgr D. Wostek Wojciechowskiej

Opracowano metodę wytwarzania monowarstw nanocząstek Au na podłożach przez reorganizację cienkich warstw naporowanych w próżni i przenoszenia ich do matrycy polimerowej. Otrzymane w ten sposób nanokompozyty charakteryzują się równomiernym rozmieszczeniem nanocząstek w postaci monowarstwy w warstwie powierzchniowej polimeru. Nanocząstki są częściowo zagłębione w polimerze, co stabilizuje ich położenie, a jednocześnie ich powierzchnia jest częściowo dostępna do wiązania związków o zadanych własnościach (np. biologicznych) za pośrednictwem tioli. Zmiany otoczenia nanocząstek w wyniku takich reakcji mogą być śledzone spektrofotometrycznie poprzez wpływ na absorpcję plazmonów. Uzyskane wyniki były przedmiotem komunikatu na XIV Konferencji „Kryształ molekularne” i publikacji, a także stanowiły część rozprawy doktorskiej mgr D. Wostek Wojciechowskiej

Opracowano metodę symulacji powstawania nanożeli w roztworze przez wewnątrzcząsteczkową rekombinację rodników generowanych impulsami promieniowania jonizującego (we współpracy z MITR Politechniki Łódzkiej). Zastosowano metodę Monte Carlo w oparciu o algorytm CMA (Cooperative Motion Algorithm). Analizowano wpływ ruchów łańcucha na kinetykę rekombinacji wygenerowanych na nim rodników, w zależności od długości łańcucha i liczby rodników na łańcuchu. Uzyskane wstępne wyniki przedstawione zostały na dwu konferencjach międzynarodowych (Gordon Conference i MCPC-3).

Chemiczne metody syntezy nanocząstek (NCz) dają szerokie możliwości modyfikacji i funkcjonalizacji powierzchni złota otwierając perspektywy zastosowań NCz Au w katalizie, biosensorach, filtrach optycznych i podczerwieni, w układach o wysokiej gęstości zapisu informacji, oraz w mikroelektronice. Stwierdzono, że w roztworach niewodnych efektywnymi źródłami neutralnych atomów Au są sole oksoniowe złota $[O(AuPPh_3)_3](BF_4)$. W obecności amin w pierwszym etapie reakcji sole te ulegają szybkiej dekompozycji, prowadząc do tworzenia się zlepek atomów złota. Następnie zachodzi etap „dojrzwiania”, czyli formowania właściwych rozmiarów NCz (8-9 nm) oraz ich funkcjonalizacja aminą. Czyste nanocząstki wykazują silną tendencję do agregacji, na powierzchniach tworzą regularne dwuwymiarowe matryce stabilizowane długością łańcucha aminy. Zaobserwowano silne oddziaływania pomiędzy cząstkami prowadzące do modyfikacji pasma plazmonowego złota.

5.4. Otrzymywanie cienkowarstwowych materiałów krzemozotowęglowych (α -Si:N:CH) w selektywnym procesie plazmowym CVD z udziałem plazmy azotowej.

Zbadano niektóre właściwości fizyczne (gęstość) i optyczne (współczynnik załamania światła) warstw krzemozotowęglowych otrzymanych z tetrametylodisilazanu przy różnych temperaturach podłoża w selektywnym procesie plazmowym CVD wzbudzonym plazmą azotową. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury podłoża od 30 do 400°C gęstość (ρ) i współczynnik załamania światła (n) rosną w szerokich przedziałach wartości ($\rho=1,84-2,65$ i $n=1,40-2,05$).

Głównym celem zadania było zbadanie zależności pomiędzy właściwościami a parametrami składu elementarnego i struktury warstw, wyznaczonymi metodami spektroskopii, odpowiednio AES i FTIR. Wykazano, że wartości (ρ i n) rosną ze wzrostem stosunków stężeń atomowych N/Si i N/C a maleją ze wzrostem stosunku C/Si. Obserwacje te są zgodne z wyznaczonymi zależnościami strukturalnymi, które wykazały, że wartości (ρ i n) rosną ze wzrostem udziału wiązań azotkowych Si-N i węglowych Si-C natomiast maleją ze wzrostem udziału grup metylosililowych SiMe.

5.5 Struktura i właściwości komercyjnych polimerów w pełni biodegradowalnych.

Kontynuowano badania wpływu historii termicznej na krystalizację poli(L-laktydu) podczas ogrzewania. Badania krystalizacji wykonane metodą kalorymetrii skorelowano z badaniami rozmiarów sferolitów wykonanymi metodą rozpraszania światła pod małymi kątami. Otrzymane wyniki pokazały, że decydujący wpływ na krystalizację podczas ogrzewania wywiera tworzenie się zarodków krystalizacji w warunkach dużego przechłodzenia. Zarodki te są stabilne w wyższych temperaturach i zdolne do inicjowania krystalizacji podczas ogrzewania. Zarodkowanie krystalizacji nie wymaga chłodzenia aż do stanu szklistego, gdyż zarodki tworzą się powyżej temperatury przejścia w stan szklisty.

Rozpoczęto badania nad kompozytami poli(L-laktydu) z napełniaczami celulozowymi w formie płatków o mikronowych rozmiarach otrzymanymi poprzez zmielenie w specjalnym młynie z wyłoczek jabłek, plew owsa oraz plew ziarna kakaowego. Wytworzono odpowiednie kompozyty w oparciu zarówno o czysty jak i plastyfikowany poli(L-laktyd) i rozpoczęto badania ich krystalizacji, struktury i właściwości.

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 MRJ jest jedną z podstawowych technik analitycznych, szeroko wykorzystywaną przez Zespół w badaniach strukturalnych układów bioorganicznych, takich jak: aminokwasy, peptydy, nukleotydy, węglowodany, etc. Jednym z największych wyzwań, jakie stoją przed współczesnym MRJ i biologią strukturalną, jest opracowanie strategii umożliwiającej precyzyjne zdefiniowanie struktury o wyższej rzędowości oraz wzajemne korelacje pomiędzy parametrami spektralnymi w fazie ciekłej i stałej. Rozwój metodologii badań kontaktów intra- i intermolekularnych jest głównym celem realizowanych przez nas projektów.

W roku 2004 koncentrowano się na następujących problemach:

i) Wykorzystaniu eksperymentu PASS-2D do określenia wartości głównych elementów tensora anizotropii przesunięcia chemicznego węgla ^{13}C nowych układów modelowych.

ii) Przeanalizowaniu wpływu wiązań wodorowych na wartości CSA atomów węgla i fosforu w nowych modelach fosforoorganicznych.

iii) Skorelowaniu wartości CSA wyznaczonych eksperymentalnie z wyliczonymi teoretycznie (metodami ab initio i DFT) w oparciu o struktury dla których posiadaliśmy dane rentgenograficzne.

Wprowadzono do naszej praktyki laboratoryjnej eksperymenty jedno- i dwuwymiarowe wykorzystujące zjawisko "recouplingu". Proponowane przez nas eksperymenty opierają się na sekwencjach C7 i POST-C7 i umożliwiają oszacowanie wartości sprzężeń dipolarnych, a tym samym odległości pomiędzy selektywnie znaczonymi centrami. Informacja taka, definiująca jeden z podstawowych "węzłów strukturalnych", ma istotną wartość diagnostyczną i jest przydatna przy modelowaniu molekularnym m.in. struktur polimorficznych. Eksperyment PASS-2D został wykorzystany do analizy modelu podwójnie znaczonego ^{13}C , i zdefiniowania parametrów ekranowania.

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

Kontynuowany był projekt mający na celu opracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego nowych układów chiralnych. Modelami w prowadzonych pracach były enancjomeryczne i racemiczne połączenia fosforoorganiczne oraz związki selektywnie znaczone izotopem ^{13}C . 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. Rozpoczęto prace nad chiralnymi matrycami, które chcemy wykorzystać do określania nadmiaru enancjomerycznego substancji stałych za pomocą prostych sekwencji pulsowych takich jak BD (Bloch Decay) czy CP/MAS.

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 substancji krystalicznych o dokładnie tej samej morfologii z nadzieją wyznaczenia korelacji pomiędzy strukturą monokryształu wyznaczoną przy pomocy metody dyfraktometrycznej a substancją sproszkowaną zdefiniowaną z wykorzystaniem spektroskopii NMR i X-ray. Otrzymane zależności zostały ekstrapolowane na substancje polidispersyjne o zróżnicowanej morfologii. Metodologia ta okazała się przydatna w badaniach kompleksów inkluzyjnych i ich samoorganizacji związanej z migracją rozpuszczalnika w sieci krystalicznej.

REALIZACJA GRANTÓW

Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych MNiI

- Otrzymanie enancjomerycznie czystej 6-metylosulfinylo-6'-metylosulfenylo-2,2'-bipirydyny. (Grant nr 4T09A 105 22, kierownik grantu: prof. dr hab. J. Drabowicz)
- Opracowanie warunków reakcji immobilizacji na nośniku Argo-Gel® rozdzielonego na enancjomery metylofosfonianu O-metylowego funkcjonalizowanego dimerem kwasu α -hydroksyzomasłowego poprzez funkcję estrową. Opracowanie 7 etapowej syntezy zaawansowanego prekursora kwasu turiferowego. (Grant nr 7T09A 139 21, kierownik grantu: doc dr hab. P. Bałczewski)
- Zakończenie badań związanych z udowodnieniem istnienia dwóch dróg inicjowania w wolnorodnikowej reakcji I-ATRA (addycja z przeniesieniem atomu jodu). Opracowanie metody syntezy nieznanych 1-jodoalkilo-fosfonianów etylowo (-)-mentylowych i (-)-dimenylowych oraz ich zastosowanie w reakcji I-ATRA. Opracowanie nowej metody syntezy 2-okso-alkilofosfonianów dialkylowych w oparciu o reakcję acylovania karboanionów 1-sulfenylalkilofosfonianów oraz zbadanie właściwości i reaktywności tej grupy połączeń. (Grant promotorski nr 3T09A 071 26, kierownik grantu: doc dr hab. P. Bałczewski, mgr A. Szadowiak)
- Otrzymanie z wysoką enancjoselektywnością obu enancjomerów wybranych α -hydroksyketonów przy udziale tego samego chiralnego kompleksu Mn (III) (katalizator Jakobsena), w reakcji epoksydacji fosforanów 1-alkenylowych, różniących się jedynie podstawnikami w grupie fosforanowej. (Grant nr 7T09A 148 21, kierownik grantu: dr E. Krawczyk-Sójka)
- Zidentyfikowanie wiązania internukleotydu w domenie katalitycznej deoksyrybozomu „10-23”, które po zmodyfikowaniu atomem siarki (także w sposób stereozdefiniowany) zmieniają aktywność hydrolityczną DNAzemu, a więc są odpowiedzialne za wiązanie z jonami magnezu (mgr K. Widera, prof. W.J. Stec; grant zamawiany MNiI 059/T09/09, kierownik - doc. B. Nawrot).
- Wykazanie, że homopurynowy oligodeoksyrybonukleotyd tiofosforanowy o konfiguracji all-R_p, komplementarny do palindromowej sekwencji polipirymidynowej mRNA białka BACE obniża ilość produktu amplifikacji w reakcji RT PCR oraz, podany do komórek ludzkiej neuroblastomy SH-SY5Y, powoduje obniżenie ilości dostępnej do translacji matrycy RNA. (dr S. Antoszczyk, doc. B. Nawrot, prof. W.J. Stec; grant MNiI 3 T09A 072 26, kierownik - dr P. Guga.).
- Zbadanie relacji między wielkością, strukturą i budową chemiczną poliestrów wchodzących w skład mikrocząstek wykorzystywanych do wytwarzania rusztowań do hodowli komórkowych oraz porowatością i właściwościami mechanicznymi otrzymywanych rusztowań. (Grant zamawiany PBZ-KBN-082/T08/2002, kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)
- Opracowanie metody wytwarzania nanocząstek z enkapsulowaną insuliną na drodze samoorganizacji hydrofilowo-hydrofobowych kopolimerów blokowych o poliestrowych (polilaktydowych) blokach hydrofobowych i polieterowych blokach hydrofilowych (Grant zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001, kierownik zadania prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)
- Opracowanie oryginalnej metody otrzymywania, z łatwo dostępnych surowców, chiralnej cieczy jonowej zawierającej centrum chiralności we fragmencie kationowym. Zgłoszenie patentowe nr P 368847 z dn 30.06.2004. (Grant MNiI 4 T09A 142 24, kierownik grantu prof. dr hab. Przemysław Kubisa).
- Wykazanie, że polimeryzacja L,L-laktydu i ϵ -kapolaktonu, inicjowana oktanianem cyny(II) w obecności dendrymerycznych poliamin, przebiega z udziałem alkoholowych aktywnych centrów, powstających podczas inicjowania, co potwierdza słuszność proponowanego wcześniej mechanizmu z udziałem hydroksyzwiązków jako koinicjatorów. (Grant MNiI 7 T09A 144 21, kierownik grantu prof. dr hab. Andrzej Duda).
- Opracowanie metody wprowadzenia do polimeru nieprzereagowanego L,L-laktydu pozostającego w równowadze z polimerem. Metoda polega na kopolimeryzacji – komonomer wprowadzony jest po osiągnięciu przez L,L-laktyd stanu równowagi. (Grant zamawiany MNiI 070/T09/2001, kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)
- Opracowanie modelu odkształcenia plastycznego polimerów krystalicznych opartego o plastyczność kryształów i kawitację (Grant MNiI 7 T08E 055 22, prof. Andrzej Gałęski, dr Andrzej Pawlak)
- Zbadanie wpływu kredy modyfikowanej stearynianem wapnia i niemodyfikowanej na kawitację podczas izotermicznej krystalizacji poli(tlenku metylenu) w zależności od temperatury krystalizacji, zawartości i wielkości ziaren kredy. (Grant promotorski MNiI nr 4 T08E 095 25, doc. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska)
- Ustalenie, że krystalizacja polietylenu w kontakcie z atomowo gładkimi podłożami zachodzi według mechanizmu wzrostu lamelarnego z jednoczesnym pogrubianiem. (Grant MNiI 4 T08 063 22; dr hab. Adam Tracz)
- Wyworzenie i zbadanie właściwości tranzystora z efektem polowym, w którym warstwę aktywną heksabenzokoronenu nakładano metodą wylewania strefowego. (Grant MNiI 7 T08E 044 23 doc. dr hab. Jeremiasz Jeszka)
- Znależenie nowego plastyfikatora dla krystalicznego poli(L-laktydu), umożliwiającego uzyskanie wydłużenia do zerwania rzędu 100% (Grant zamawiany MNiI 070/T09/2001, doc. E. Piórkowska)
- Opracowanie efektywnej metody syntezy fluoro(tio)fosforanów monoestrów oraz nowego odczynnika fosfitylującego: fosforynu bis-O,O-(4-nitrofenylo), O-metylowego (Grant MNiI 7 T09A 155 21, dr Wojciech Dąbrowski)
- Wykazanie istnienia 2 form kwercetyny: dwuwodnej i bezwodnej, zdefiniowanie struktury polimorficznej N-benzoilo-L-fenylalaniny, a wykorzystując eksperymenty PASS-2D oraz ¹H-¹³C FSLG HETCOR, PASS-2D, C7 i POST-C7 wykazanie wpływu między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych na parametry ekranowania w tych związkach (Grant MNiI 3 T09A 020 26, prof. Marek Potrzebowski, mgr Sebastian Olejniczak)

BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

GRANTY MNiI

1. Grant MNiI 7 T09A 148 21 pt.: "Badania nad nowymi, atrakcyjnymi zastosowaniami syntetycznymi fosforanów 1-alkenyowych i fosforanów 2-alkenyowych"

(Kierownik grantu: dr Ewa Krawczyk-Sójka)
Grant realizowany od 01 sierpnia 2001 do 30 czerwca 2004 r.

Ustalono stereochemię *anti* podstawienia nukleofilowego typu S_N2' w reakcji fosforanów 2-alkenyowych z wybranymi nukleofilami (benzyloaminą i fosforynem trimetylowym) na podstawie badań 1H , ^{13}C -NMR, włączając komputerowe modelowanie molekularne geometrii allilowych amin i fosfonianów metodą PM-3 (Hyper-Chem) (NOESY dla soli amoniowej).

Stwierdzono, że w reakcjach asymetrycznej epoksydacji fosforanów 1-alkenyowych przy udziale chiralnego kompleksu okso(salen) manganu (III) (katalizator Jakobsena) zmiana podstawników w grupie fosforanowej ma wpływ na sens asymetrycznej indukcji. Otrzymano z wysoką enancjoselektywnością oba enancjomery wybranych α -hydroksyketonów przy użyciu tego samego katalizatora.

2. Grant MNiI 7 T09A 139 21 pt.: "Opracowanie nowej, ogólnej metody rozdzielania związków P-chiralnych na enancjomery i ich zastosowanie w reakcjach wolnorodnikowej, asymetrycznej indukcji oraz totalnej syntezie kwasu turiferowego"

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Piotr Bałczewski)
Grant realizowany od 01 sierpnia 2001 do 31 grudnia 2004 r.

Opracowano warunki reakcji immobilizacji na stałym nośniku (żywica Argo-Gel[®]) rozdzielonego na enancjomery metylofosfonianu O-metylowego funkcjonalizowanego dimerem kwasu α -hydroksyzomasłowego poprzez funkcję estrową.

Zaproponowano mechanizm nieoczekiwanego procesu dimeryzacji, który zachodzi w wyniku reakcji soli dilitowej α -hydroksykwasu z produktem otrzymanym w wyniku kondensacji drugiej cząsteczki tej soli z dwoma cząsteczkami chlorometylofosfonianu O-metylowego (CMF-OMe).

Wykluczono możliwość tworzenia się dimerycznej soli dilitowej α -hydroksykwasu przed reakcją z CMF-OMe.

W totalnej syntezie kwasu turiferowego, zablokowano kwasowe atomy wodoru β -ketofosfonianu, otrzymanego z 6-bromopiperonalu, w postaci silylowanego eteru enolu (TBDMS) w celu uniknięcia niepożądanego wewnątrzcząsteczkowego reakcji prototropii pomiędzy α -P atomami wodoru a 6-MgBr arylo-magnezopochodną lub 6-Li litopochodną. Otrzymany 6-Br silylowany (TBDMS) eter enolu został przekształcony w 6-Li pochodną, która ulegała nieoczekiwanie szybkiej reakcji przeniesienia grupy silylowej TBDMS w pozycję 6 ugrupowania piperonylowego, dając trwałe połączenie 6-TBDMS, nawet w obecności aldehydu 3,4,5-trimetoksybenzoowego (TBB).

W tej sytuacji zmieniono strategię syntezy kwasu turiferowego, wprowadzając ugrupowanie TBB przed ugrupowaniem fosfonianowym. W tym celu grupę aldehydową 6-bromopiperonalu zabezpieczono glikolem etylenowym w środowisku kwasowym i utworzony acetal poddano działaniu LDA. Otrzymaną 6-Li pochodną poddano reakcji z TBB otrzymując hydroksyaddukt, krórego grupę OH zabezpieczono blokiem benzylowym. W kolejnym etapie syntezy, po zdjęciu bloku acetalowego, utworzony aldehyd poddano reakcji kondensacji z litopochodną metylofosfonianu dimetylowego, otrzymując β -hydroksyfosfonian, który dalej utleniono za pomocą PCC (ogrzewanie) lub PDC (25°C) do odpowiedniego β -ketofosfonianu. W ten sposób otrzymano zaawansowany prekursor kwasu turiferowego, zawierający kluczowe elementy strukturalne tego produktu naturalnego.

Zmiana rozpuszczalnika w etapie deacetalizacji (HCl) z benzenu na MeOH (25°C) lub aceton (ogrzewanie) prowadziła zupełnie nieoczekiwanie do utworzenia nieznanego polihydroksylovanego antracenu (40% wyd.) zawierającego 6 grup hydroksylowych, z których trzy (w poz. 1,2 i 3) są zabezpieczone blokiem OMe, dwie (w poz. 6,7) blokiem metylenodioksylowym i jedna (w poz. 10) blokiem benzylowym.

Zaproponowano drogę reakcyjną prowadzącą do tego produktu, w której powstały karbokation benzylowy w wyniku reakcji otwarcia pierścienia acetalu ulega wewnątrzcząsteczkowej reakcji

podstawienia elektrofilowego typu Friedela-Craftsa. W kolejnym etapie z utworzonego produktu pośredniego odchodzi protonowana cząsteczka glikolu etylenowego, a ponownie utworzony karbokation benzytowy ulega aromatyzacji do układu naftalenu w wyniku odejścia protonu.

3. Grant MNiI 7 T09A 105 22 pt.: „Nowe połączenia z chiralnym lub prochiralnym heteroatomem jako odczynniki stechiometryczne i katalizatory w syntezie asymetrycznej”

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 01 lutego 2002 do 31 grudnia 2004 r.

Kontynuowane eksperymenty nad syntezą enancjomerów 9-p-toluenosulfinylo-1,8-dimetoksyantracenu przy wykorzystaniu jako substratu 1,8-dibromo-9-metoksyantracenu doprowadziły do izolacji próbek oczekiwanego optycznie czynnego sulfotlenku, ale w mieszaninie z szeregiem nieusuwalnych przez krystalizację i technikami chromatografii kolumnowej zanieczyszczeń. Problemy z izolacją chemicznie czynnego optycznie sulfotlenku są rezultatem rozkładu następującego już w temperaturze pokojowej. Proces ten jest przyśpieszany prawdopodobnie przez żel krzemionkowy wykorzystywany w procesach oczyszczania chromatograficznego. Nietrwałość chemiczna sulfotlenku nie pozwoliła na podjęcie prób syntezy odpowiednich optycznie czynnych sulfoksymin. Poszukując alternatywnej metody syntezy optycznie czynnych układów 6-sulfinylo-2-bipirydynowych rozpoczęto przy współpracy z zespołem prof. A. Rykowskiego (Akademia Podlaska) prace nad asymetrycznym utlenianiem 6,6'-dialkylsulfinylo-2,2'-bipirydyn. Wstępne eksperymenty pozwoliły na wyizolowanie enancjomerycznie czystej 6-metylosulfinylo-6'-metylosulfinylo-2,2'-bipirydyny. Opracowano procedurę oznaczania nadmiaru enancjomerycznego otrzymanego sulfotlenku oraz zmierzono jego widmo CD. Zsyntetyzowano serię diastereoizomerycznie czystych sulfin i fosfinamidów pochodnych optycznie czynnej α -metylobenzyloaminy ze stereogenicznym lub prochiralnym heteroatomem oraz przeprowadzono wstępne eksperymenty nad wykorzystaniem otrzymanych połączeń jako chiralnych katalizatorów w reakcji addycji dietylocynku do benzaldehydu. Przeprowadzono również serię eksperymentów nad asymetryczną syntezą optycznie czynnych układów α -alkiloketonów w reakcji asymetrycznego protonowania soli litowych enoli za pomocą optycznie czynnych kwasów t-butylofenylo-(seleno)fosfinowych oraz fosfinotlenku t-butylo-1-(2-metylo)naftylohydroksymetylowego. Przeprowadzono również eksperyment nad wykorzystaniem tych optycznie czynnych połączeń ze stereogenicznym atomem fosforu jako katalizatorów reakcji asymetrycznej addycji dietylocynku do benzaldehydu.

Przeprowadzone badania nad optymalizacją warunków pozwalających na konwersję diastereomerycznych α -podstawionych benzyloamidów pochodnych optycznie czynnych amidów kwasów t-butylofenylo-fosfinowego i di(-)-mentoksyfosforowego w odpowiednie α -alkilobenzyloaminy wykazały, że wyłącznym procesem w środowisku kwasowym nie jest nukleofilowe podstawienie przy stereogenicznym (lub prochiralnym) atomie fosforu, ale rozerwane wiązania węgiel-azol drugorzędowego ugrupowania aminowego. Natomiast próby wykorzystania reakcji typu Wittiga do konwersji diastereomerycznych fosfinamidów w enancjomeryczne układy iminowe wykazały, że aniony generowane z wyjściowych diastereomerycznie czystych amidów fosforowych nie wykazywały wystarczająco wysokiej reaktywności w stosunku do szerokiej grupy połączeń karbonylowych.

4. Grant MNiI 4 T09A 149 22 pt.: „Zastosowanie naturalnych aminokwasów w stereokontrolowanych syntezach wielofunkcyjnych związków heteroorganicznych”

(Kierownik grantu: dr hab. Bożena Krawiecka)

Grant realizowany od 01 lutego 2002 do 31 grudnia 2004 r.

Opracowano metodę blokowania wolnej grupy hydroksylowej w chiralnych solach 3-hydroksyazetydynowych w zachowawczych warunkach, co pozwoliło na wykorzystanie tych połączeń jako substratów w reakcji nukleofilowego otwarcia 4-członowego pierścienia anionami generowanymi z II-rzędowych fosfin i fosforynów dialkylowych. Uzupełniono materiał doświadczalny dotyczący syntezy chiralnych wielofunkcyjnych połączeń siarkoorganicznych i przygotowano ten fragment wyników do publikacji.

5. Grant MNiI 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.

W badaniach nad totalną syntezą lananoprostu przeprowadzono syntezę aldehydu koniecznego do wprowadzenia w reakcji Hornera-Wittiga łańcucha bocznego R_ω. Próby wprowadzenia łańcucha R_α w reakcji alkilowania kamforowej pochodnej 4,5-dihydroksy-3-dimetylofosforylocyklopentenonu za pomocą jodku n-heksylu oraz estru metylowego kwasu 7-jodo-n-heptanowego doprowadziły do powstania wyłącznie produktów O-alkilowania z wysokimi wydajnościami (odpowiednio 70% i 80%).

6. Grant promotorski MNiI nr 3 T09A 071 26 pt.: „Wolnorodnikowe reakcje przeniesienia heteroatomu – badanie mechanizmów inicjowania i zastosowanie w asymetrycznej syntezie”

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

Grant promotorski realizowany od 13 kwietnia 2004 do 31 grudnia 2004 r.

Zakończono badania nad optymalizacją warunków reakcji z przeniesieniem atomu jodu wobec AIBN jako inicjatora rodników, w której otrzymuje się 3-jodoalkilofosfoniany na nowej, wolnorodnikowej drodze. Bardzo wysoką reaktywność wykazywały terminalnie niepodstawione alkeny. W przypadku zastosowania terminalnie niepodstawionych alkenów i alkinów, modyfikowanych heteroatomem, takich jak: alkohole alilowy i propargilowy oraz bromek homoalilowy, uzyskano nieco niższe wydajności, a 1-O-, 1-S- i 1-N-podstawione alkeny jak i 1,2- i 2,2-dipodstawione alkeny były niereaktywne. Najwyższe wydajności dochodzące do 100% uzyskano prowadząc reakcję w benzenie jako rozpuszczalniku.

W oparciu o przeprowadzoną optymalizację procesu wolnorodnikowej addycji z przeniesieniem atomu jodu wykonano syntezę kilku 3-jodoalkilofosfonianów z udziałem 1-jodoetylofosfonianu dietylowego i jodometylofosfonianu dietylowego.

Opracowano syntezę nieznaną dotychczas 1-jodoalkilofosfonianów etylowo (-)-mentylowego i (-)-dimentylowego oraz zbadano reaktywność tego ostatniego związku w wolnorodnikowej reakcji addycji z przeniesieniem atomu jodu.

Stwierdzono, że w przypadku 1-jodoetylofosfonianu (-)-dimentylowego zmiana układu inicjującego reakcję z AIBN na Et₃B/O₂ powoduje całkowite zdominowanie etapu przeniesienia atomu jodu przez etap terminacji prowadzący do utworzenia etylenobisfosfonianu (-)-tetramentylowego.

W oparciu o badania etapu inicjowania oraz badania rodnikowych szlaków reakcyjnych odkryto, że reakcja ta może być inicjowana na dwóch drogach. W pierwszej z nich ma miejsce atak rodnika izobutyronitrylowego na wyjściowy organiczny jodek, co prowadzi do utworzenia 2-jodo-2-metylopropanonitrylu. Dowiedziono, że istnieje również druga droga inicjowania, przebiegająca poprzez atak rodnika izobutyronitrylowego na wiązanie wielokrotne, po którym następuje transfer atomu jodu od jodku organicznego zawierającego w pozycji α grupę elektronoakceptorową lub od 2-jodo-2-metylopropanonitrylu, co prowadzi do innych produktów transferu atomu jodu. Odkrycie nowych dróg inicjowania w przypadku jodków o małej reaktywności i wymagających użycia większej ilości AIBN i alkenu/alkinu, pozwala przypuszczać, że te same procesy zachodzą w przypadku bardzo reaktywnych jodków, dla których bezpośrednie badanie niektórych produktów reakcji było niemożliwe z uwagi na bardzo małą ilość (1-2%) użytego AIBN. Określono struktury wszystkich związków powstających w tym procesie. Zidentyfikowano główne źródło czynnika redukującego rodniki na etapie terminacji.

Zbadano reaktywność jodometylofosfonianu dietylowego względem reaktywności jodków zawierających w pozycji α ugrupowanie sulfinyłowe lub sulfonyłowe, a także ugrupowanie sulfenyłowe stwierdzając, że reaktywność sulfotlenku jest niższa od reaktywności fosfonianu, natomiast sulfon wykazuje reaktywność wyższą od reaktywności fosfonianu. Sulfid jest całkowicie niereaktywny w wolnorodnikowej reakcji addycji z przeniesieniem atomu jodu inicjowanej przez AIBN.

Opracowano nową metodę syntezy 2-okso-1-sulfenyloalkilofosfonianów dietylowych w oparciu o reakcję acylowania karboanionów 1-sulfenyloalkilofosfonianów dietylowych za pomocą estrów kwasów karboksylowych. Stwierdzono, że związki te występują w postaci równowagi keto-enolowej. Sprawdzone, że 1-sulfenyloalkilofosfoniany w przeciwieństwie do 1-jodoalkilofosfonianów nie ulegają reakcji przeniesienia grupy sulfenyłowej wobec AIBN.

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

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

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

Zsyntetyzowano sulfotlenek bis-cyjanometylowy i przeprowadzono wstępne próby jego desymetryzacji drogą hydrolizy w obecności nitylazy z *Rhodococcus sp* oraz preparatów komórkowych (freeze dried cells *Rhodococcus erythropolis*). Jak dotąd nie udało się wyodrębnić produktów hydrolizy, chociaż obserwowano zanikanie substratu.

Podjęto próby wykonania enzymatycznego kinetycznego rozdziału sulfinamidów drogą hydrolizy ich N-acetylo-pochodnych w obecności hydrolaz. Okazało się jednak, że wbrew doniesieniom konferencyjnym z innego ośrodka, w tych warunkach ulegało zerwanie wiązania azot-węgiel grupy acetylowej, lecz wiązanie siarka-azot, co prowadziło do rozpadu substratu na bezużyteczne produkty.

Przeprowadzono wstępne badania dynamicznego kinetycznego rozdziału β -hydroksysulfonów drogą ich acetylowania przy użyciu lipaz w obecności katalizatora. W szeregu przypadków otrzymano enancjomerycznie wzbogacone β -acetoksulfony z wydajnościami do 80% i o ee do 90%.

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

(Kierownik grantu: dr Wanda Midura)

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

Przeprowadzono wstępne badania dotyczące cyklopropanowania sulfotlenku (1-difenylofosfinylo)winylowo p-tolilowego, stwierdzając jego niższą stereoselektywność w stosunku do analogu fosfonianowego.

9. Grant zamawiany MNil 059/T09/09 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 sierpnia 2005 r.

Zbadano profil ekspresji genów w komórkach SH-SY5Y po wyciszeniu białka BACE. Ekstrakty całkowitego RNA z komórek transfekowanych plazmidem pUC-tRNA-CTE-Rz-1, lub komórek kontrolnych były użyte do badania profilu ekspresji genów za pomocą chipów DNA firmy Affymetrix. Badania zostały przeprowadzone we współpracującym laboratorium prof. T. Arendta (Uniwersytet w Lipsku). Wykazano, że w komórkach, po podaniu plazmidu kodującego rybozym skierowany na mRNA białka BACE, następuje znaczna zmiana profilu ekspresji kilkuset genów: 174 geny mają co najmniej dwukrotnie zwiększony poziom ekspresji, a 215 genów - 2-krotnie obniżony poziom w stosunku do komórek kontrolnych. Ponadto wykazano, że ekspresja 205 genów ulega indukcji a ekspresja 214 genów zanika. Genami o znacznie podwyższonej ekspresji są m.in. geny kodujące białka odpowiedzi obronnej komórki, t.j. geny kodujące białka interferonowe.

Opracowano metodę syntezy oligonukleotydów DNA zawierających stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe w określonej pozycji łańcucha. W ramach tych badań wykonano syntezę DNAzemu 10-23, skierowanego na region 1801-1817 mRNA ludzkiego białka BACE, zawierającego stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe w wybranych pozycjach domeny katalitycznej (pomiędzy nukleotydami T i A oraz G i C). W tym celu za pomocą wcześniej opracowanej metody przeprowadzono syntezę odpowiednio chronionych, stereozdefiniowanych „bloków dimerowych” (R_P - i S_P - $T_{PS}A$ oraz $G_{PS}C$), które w postaci pochodnych 3'-O-amidofosforynowych stosowano do syntezy oligonukleotydów (wydajności przyłączenia 80-95%). W ten sposób otrzymano osiem wariantów DNAzemu 10-23 zawierających pojedyncze, stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe R_P lub S_P w pozycjach 9-10, 11-12, 13-14 i 15-16 domeny katalitycznej. Oligonukleotydy te są wykorzystywane w badaniach mechanizmu działania DNAzemu.

W celu zbadania mechanizmu działania DNAzymów rozpoczęto badania nad syntezą oligonukleotydów RNA zawierających pojedyncze, stereozdefiniowane wiązania tiofosforanowe pomiędzy wyselekcjonowanymi nukleozydami łańcucha RNA. Jako sekwencję modelową wybrano region 1801-1817 mRNA ludzkiego białka BACE, stanowiący substrat dla badanych DNAzymów ($G_{PS}U$ - substrat dla deoksurybozemu 10-23 oraz $A_{PS}G$ - substrat dla deoksurybozemu 8-17). Trwają prace nad syntezą odpowiednio chronionych, stereozdefiniowanych „bloków dimerowych” zgodnie ze strategią opracowaną dla analogicznych fragmentów DNA.

Zaprojektowano i skonstruowano kodowane w plazmidach dwa rybozomy typu *hammerhead* skierowane na mRNA mysiego białka BACE i zbadano ich aktywność w komórkach mysiej neuroblastomy Neuro-2A. Rybozym 1 został zaprojektowany na sekwencję pomiędzy nukleotydami 1736–1756, natomiast rybozym 2 - na sekwencję pomiędzy nukleotydami 648–668 mRNA mysiego białka BACE. Chemicznie zsyntetyzowane wstawki, zawierające kasety rybozymowe, wklonowano do plazmidu pUC-KE-tRNA-CTE. W drugim etapie pracy przeprowadzono transfekcję komórek mysich Neuro-2A plazmidami zawierającymi wstawki rybozymowe. W całkowitym RNA, izolowanym z transferowanych komórek, techniką RT-PCR określono poziom ekspresji plazmidów kodujących rybozomy oraz poziom białka BACE i kontrolnie białka GAPDH. Wykazano obecność transkryptów rybozymowych w całkowitym RNA wyizolowanym z komórek oraz aktywność rybozymów po 24-godzinnej inkubacji. W tych warunkach rybozym 1 obniżał ekspresję genu białka BACE o około 50 %, a rybozym 2 - o około 30 %.

Zaprojektowano serię 11 deoksyrybozymów skierowanych na jednoniciowe sekwencje mRNA proteazy aspartylowej Asp2 (β -sekretazy, białka BACE) w obszarach pętli i wybrzuszeń i, poprzez badanie ich aktywności w systemie komórkowym (linia HEK293T), wyselekcjonowano 4 DNAzomy hamujące ekspresję genu białka docelowego o 50-80 %. Poziom mRNA określano za pomocą ilościowej metody RT-PCR. Wyselekcjonowane deoksyrybozomy zostały wykorzystane do transfekcji komórek HEK293Tsw, IMR-32, SH-SY5Y celem określenia ich aktywności w liniach o wyższej ekspresji genu docelowego i genu białka prekursorowego amyloidu (APP). Badania te są kontynuowane.

Podjęto badania nad mechanizmem działania deoksyrybozymów, to jest określeniem, które wiązania fosforanowe pętli katalitycznej DNAzemu 10-23 biorą udział w koordynacji jonów magnezu, stanowiących kofaktor reakcji hydrolizy wiązania fosfodiesterowego w RNA. W tym celu zsyntetyzowano piętnaście oligonukleotydów zawierających wiązanie tiofosforanowe (o konfiguracji Rp, Sp lub mix) kolejno w poszczególnych pozycjach pętli katalitycznej DNAzemu. Przeprowadzono badania kinetyczne aktywności tych deoksyrybozymów wobec chimerycznego substratu RNA/DNA o sekwencji: 3'-tccaacUGagtagaca-5', homologicznej do sekwencji 1801-1817 mRNA proteazy aspartylowej Asp2. Badania nad aktywnością wytworzonych konstrukcji prowadzono w obecności jonów Mg^{2+} . Substrat RNA został wyznakowany na 5'-końcu grupą fosforanową z radioaktywnym atomem fosforu za pomocą kinezy polinukleotydowej T4 w obecności [γ - ^{32}P]ATP. Aktywność deoksyrybozymów została zbadana w warunkach pojedynczego obrotu przy pH 7,5 w obecności jonów magnezu (3 mM). Stwierdzono, że kilka grup fosforanowych deoksyrybozemu nie bierze udziału w koordynacji jonów metalu, gdyż wartość wyznaczonej stałej szybkości reakcji (k_{obs}) nie różni się od wartości wyznaczonej dla enzymu niemodyfikowanego (grupy pomiędzy nukleozydami 7-8, 9-10 i 14-15), natomiast grupa tiofosforanowa wprowadzona w pozycję 11-12 prawie całkowicie znosi aktywność katalityczną DNAzemu, co oznacza udział tej grupy w koordynacji jonu metalu uczestniczącego w procesie katalizy. Aby odpowiedzieć na pytanie, który z niewiążących atomów tlenu wiązań fosforanowych bierze udział w koordynacji jonów metalu, podjęto syntezę oligonukleotydów tiofosforanowych zawierających stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe w pozycji 11-12, 13-14 i 15-16. Wykazano, że wprowadzenie reszty tiofosforanowej o konfiguracji Rp w pozycji 13-14, Rp i Sp w pozycji 11-12 i Rp aktywność pozycji 15-16 znosi aktywność deoksyrybozemu, zaś tiofosforan o konfiguracji Sp w pozycji 15-16 nie ma wpływu na tę aktywność.

W ramach badań nad mechanizmem działania deoksyrybozemu 10-23 zsyntetyzowano chimeryczny substrat o sekwencji 3'-tccaacUGagtagaca-5', zawierający wiązanie tiofosforanowe „mix” pomiędzy jednostkami rybonukleotydowymi ($U_{PS}G$). Badania kinetyczne w warunkach jak wyżej wykazały, że modyfikowany substrat był trawiony około 5 x wolniej niż substrat natywny. Trwają prace nad przygotowaniem substratów zawierających stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe w miejscu hydrolizy.

Podjęto prace nad konstrukcją plazmidów ekspresyjnych pVAX BACE-EGFP(HGFP), zawierających gen fuzyjny kodujący białko BACE i białko reporterowe zielonej fluorescencji (GFP). Założono, że tak skonstruowany plazmid stworzy możliwość łatwej detekcji poziomu wyciszenia ekspresji genu docelowego poprzez bezpośredni pomiar fluorescencji wysyłanej przez białko GFP, bez konieczności izolowania całkowitego RNA z lizatów komórkowych i oceniania poziomu docelowego mRNA metodą RT PCR lub *Real Time PCR*.

10. Grant MNil 059/T09/06 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 sierpnia 2005 r.

Metodą oksatiafosfolanową zsyntetyzowano koniugat nukleotydu z aminokwasem typu AMP-N- ϵ -(N- α -Boc-lizynoamid) oraz adenozyno-5'-O-p-nitrofenyloamidofosforan. Otrzymane połączenia

posłużyły do mapowania struktury centrum aktywnego białka *Hint* (współpraca z zespołem prof. Ch. Brennera, Norris Cotton Cancer Center, Lebanon, NH, USA).

We współpracy z zespołem prof. A. McLennana (University of Liverpool, UK) wykazano, że koniugaty nukleotydowe typu di- i tri-(adenozyno-5'-O-tiofosforylo)-pentaerytrol, będące inhibitorami symetrycznej i asymetrycznej hydrolazy A_{P_4A} , hamują zdolność wnikania bakterii *Salmonella enterica* do komórek. Celem wykonania dalszych badań typu SAR zsyntetyzowano serię analogicznych koniugatów pentaerytrolu zawierających reszty adenozynditiofosforanowe oraz adenozynoselenofosforanowe i przekazano je do badań biologicznych w Liverpool.

11. Grant MNiI 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 Lucyna Woźniak)

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

Zgodnie z harmonogramem, wykonano syntezę serii diastereomerycznie czystych, odpowiednio zablokowanych dinukleozydo-(3',5')-metanofosfonianów oraz ich analogów tionowych i selenowych. Otrzymane związki poddano fosfitylacji w pozycji 3'-OH, uzyskując odpowiednie „dimeryczne bloki” do wykorzystania w syntezie na fazie stałej metodą amidofosforynową chimericznych oligonukleotydów, zawierających w określonych miejscach łańcucha stereozdefiniowane modyfikacje metano(tio)fosfonianowe. Otrzymane dinukleotydy poddano badaniom spektroskopowym, określając konfigurację na atomie fosforu oraz uzyskując szczegółowe dane konformacyjne (^{31}P NMR, ^1H NMR, ^2D NMR). Selenofosfonianowe dinukleotydy są obecnie przedmiotem badań techniką CPMAS NMR oraz metodą rentgenograficzną [obydwa izomery d(TP_{MeSeC})].

Jako sekwencję do modelowych badań trwałości termodynamicznej zaprojektowano 20-nukleotyd CRE-HP o strukturze spinki do włosów, zawierający pętlę tymidylową oraz sekwencję palindromową CRE [d(TGACGTCA)]. Wykonano syntezę niemodyfikowanego oligonukleotydu CRE-HP oraz oligomerów modyfikowanych w różnych pozycjach za pomocą funkcji metanofosfonianowych lub tiofosforanowych. Rozpoczęto badania termodynamiczne.

Wykonano syntezę pentanukleotydu o sekwencji d($\text{C}_{\text{PMe}}\text{GT}_{\text{PMe}}\text{CA}$), zawierającego w pozycjach 1 i 3 internukleotydowe wiązania metanotiofosfonianowe o konfiguracji S_P , którego konformacja jest badana metodą NMR (współpraca z zespołem prof. M. Potrzebowskiego).

12. Grant MNiI 3 P04B 008 25 pt.: „Koniugaty nukleozydów oraz oligonukleotydów 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.

Przeprowadzono porównawcze badania dotyczące doboru grup blokujących drugorzędowe grupy hydroksylowe mannozy do syntezy koniugatów z nukleozydami. Najlepsze wyniki uzyskano stosując grupę acetylową; grupa izopropoksyacetylowa okazała się zbyt labilna w przypadku blokowania mannozy, natomiast grupa benzoilowa była zbyt trudna do usunięcia. Opracowano warunki syntezy 6-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanu) 1,2,3,4-tetraacetylo-D-mannozy i jego reakcji z 5'-O-dimetoksytrytylo-deoksyrybonukleozydami zawierającymi na funkcjach egzoaminowych zasad nukleinowych standardowe grupy ochronne ($N^4\text{Bz-Cyt}$, $N^6\text{Bz-Ade}$, $N^2\text{iBu-Gua}$). Opracowano warunki sekwencyjnego usuwania grup ochronnych oraz izolowania koniugatów, w których deoksyrybonukleozydy są połączone poprzez wiązanie 3'-O-tiofosforanowe z atomem O-6 D-mannozy (chromatografia jonowymienna na nośniku DEAE-Sephadex A25). Opracowano również warunki alternatywnego wariantu syntezy w/w koniugatów w reakcji 5'-O-dimetoksytrytylo-3'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanów) N-chronionych deoksyrybonukleozydów z 1,2,3,4-tetraacetylo-D-mannożą.

13. Grant MNiI 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.

Kontynuowano prace nad wyjaśnieniem mechanizmu wysokiej trwałości termodynamicznej struktur trypleksowych składających się z homopurynowej nici [all-Rp-PS]-DNA i dwóch komplementarnych nici RNA, zawierających punktowe modyfikacje 2-tiourydylowe. Wykazano, że obecność pojedynczej modyfikacji 2-tiourydylowej w łańcuchu RNA zwiększa trwałość struktury z udziałem [All-Rp-PS]-dA₁₂ (prawdopodobnie trypleksu) o 8°C w porównaniu do matrycy niemodyfikowanej, a uzyskana trwałość jest porównywalna do trwałości uzyskanej dla matrycy zawierającej nukleozydy 2'-OMe. Obecność dwóch modyfikacji 2-tiourydylowych na końcach łańcucha RNA zwiększa trwałość struktury o 27°C w porównaniu do matrycy niemodyfikowanej.

Wykonano próby określenia metodą neutronograficzną struktury trypleksów składających się z homopurynowych nici [all-R_p-PS]-DNA i dwu nici komplementarnego RNA. Kryształy otrzymane z trypleksu utworzonego przez oligonukleotydy (all-Rp-PS)-dGAGAAGAG i komplementarną matrycę (2'OMe)-CUCUU pozwoliły jedynie na niskorozdzielcze odwzorowanie struktury (do 4Å; współpraca z prof. G. Bujaczem, Politechnika Łódzka).

Podjęto badania nad wpływem struktur trypleksowych, wytworzonych przez RNA oraz oligonukleotydy [all-R_p-PS]-DNA, na proces odwrotnej transkrypcji RNA oraz na wydajność ekspresji kodowanego przez to RNA białka. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem oligonukleotydów zaprojektowanych do tworzenia trypleksów z mRNA białka BACE, zarówno na izolowanym mRNA (*in vitro*) jak i w komórkach nowotworowych linii SH SY5Y i HEK 293 (*in vivo*). Wyniki są przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Zsyntetyzowano stereoregularny selenofosforanowy homopurynowy oligonukleotyd all-R_p-PSe-d(A)₁₂ i zbadano trwałość struktur tworzonych przezeń z matrycą (2'OMe)U₁₂. Stwierdzono, że oligonukleotyd tworzy z dwoma cząsteczkami matrycy kompleks znacznie trwalszy niż niemodyfikowany oligomer A₁₂ ($\Delta T_m \sim 26^\circ\text{C}$), najprawdopodobniej o strukturze trypleksu (podobnie jak odpowiednie oligonukleotydy tiosfosforanowe).

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.

Syntezywano i scharakteryzowano 3 serie polimerów siloksanowych zawierających bakteriobójcze grupy czwartorzędowe amoniowe. Pierwsza seria była przygotowana na bazie żywicy Sarsil wyprodukowanej przez Zakład Silikonów w Sarzynie. Do żywicy wprowadzono 5 i 10% chlorku 3-(trietoksy)sililopropylodimetyloktylamoniowego. Część żywicy usieciowano zaś część pozostawiono nieusieciowaną. W procesie sieciowania grupy etoksylowe reagują z grupami reaktywnymi żywicy. Seria zawierała także liniowy kopolimer siloksanowy z grupami 3-(trietoksy)sililopropylodimetyloktylowymi. Badania bakteriologiczne wykonane w Gdańskiej Akademii Medycznej przez Zespół profesora Werela (Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej) wykazały wysoką aktywność zawiesiny żywicy nieusieciowanej przeciw wszystkim badanym szczepom bakterii. Natomiast były trudności w badaniach żywicy usieciowanej naniesionej na płytki szklane, a pierwsze wyniki badań nie wykazały ich biobójczego działania. Bardzo wysoką aktywność biobójczą wykazał roztwór liniowego polisiloksanu.

Druga seria zawierała liniowy polisiloksan z różnymi ilościami grup biobójczych, a część próbek zawierała także grupy amoniowe o zwiększonej hydrofobowości. Próbkę zostały przekazane do badań do Gdańska.

Trzecia seria obejmowała silseskwiksany z grupami biobójczymi. Zostały one syntezowane we współpracy z doc. Pawłem Rościszewskim z Instytutu Chemii Przemysłowej. Próbkę zostały przekazane do badań bakteriologicznych w Gdańsku.

Równolegle są prowadzone badania antyporostowe polimerów siloksanowych zawierających grupy czwartorzędowe amoniowe. Wykonana seria liniowych polisiloksanów z tymi grupami rozpuszczalnymi w wodzie jest badana na statyczne własności antyporostowe.

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.

Celem badań jest opracowanie nowej metody precyzyjnej syntezy kopolimerów siloksanowych o gradientowym rozkładzie merów w łańcuchu w wyniku kontrolowanej anionowej kopolimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu z cyklotrisiloksanami zawierającymi różne grupy funkcyjne. W ramach grantu wykonano syntezy funkcyjnych monomerów, syntezy kopolimerów blokowych o określonych

długościach bloków i ciężarach cząsteczkowych, które będą służyć jako polimery referencyjne do badań zależności własności kopolimerów od struktury oraz przeprowadzono wstępne badania kinetyczne kopolimeryzacji.

16. Grant MNil 7 T09A 144 21 pt.: „Jednolity mechanizm kowalencyjno-koordynacyjnej polimeryzacji cyklicznych estrów”

(Kierownik grantu doc. dr hab. Andrzej Duda
grant realizowany od 01 sierpnia 2001 do 30 czerwca 2004 r.

Przeprowadzono systematyczne pomiary kinetyczne w układzie ϵ -kapolakton (CL)/Sn(Oct)₂/BuNH₂. Na półlogarytmicznych odwzorowaniach zależności stężenia monomeru od czasu zaobserwowano trzy kinetycznie rozróżnialne stadia kinetyczne. Wykazano, że pierwszemu okresowi polimeryzacji o największej szybkości przereagowania CL odpowiada bezpośrednia reakcja CL i BuNH₂ katalizowana przez Sn(Oct)₂ prowadząca do powstania amidoalkoholu BuNHC(O)(CH₂)₅OH. Drugie i trzecie stadium polimeryzacji przebiega zgodnie z mechanizmem typowym dla układu CL/Sn(Oct)₂/alkohol. Wyraźne spowolnienie polimeryzacji w drugim stadium związane jest z występowaniem równowagi między aktywną a nieaktywną postacią amidoalkoholanu BuNHC(O)(CH₂)₅OSn-. Postać nieaktywna powstaje w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania koordynacyjnego H(Bu)N:→Sn<. Wraz ze zmniejszeniem [BuNH₂]₀ wpływ tej równowagi na kinetykę polimeryzacji maleje: dla odpowiednio małych wartości przestaje mieć znaczenie i badany układ: CL/Sn(Oct)₂/BuNH₂ zachowuje się jak CL/Sn(Oct)₂/ROH. Wykazano również, iż dendrymeryczne poliaminy, zastosowane jako koinicjatory w polimeryzacji CL i L,L-laktydu zachowują się w podobny sposób.

Zbadano także wpływ struktury grup końcowych na wytrzymałość termiczną PLA otrzymanego z wykorzystaniem dwóch różnych inicjatorów, pochodnych Sn(II) - karboksylanu i alkoholanu, które zgodnie z proponowanym przez nas mechanizmem, prowadzą do makrocząsteczek o podobnej strukturze. PLA o masach molowych (M_n) mieszczących się w szerokim zakresie: od 1000 do 700000, z końcowymi grupami: estrową i hydroksylową [C₄H₉OC(O)-PLA-OH] otrzymano metodą polimeryzacji LA inicjowaną mieszaniną Sn(Oct)₂/BuOH i Sn(OBu)₂. Porównano przebieg rozkładu termicznego C₄H₉OC(O)-PLA-OH i polimeru z zestyfikowaną grupą hydroksylową [C₄H₉OC(O)-PLA-OC(O)CH(C₂H₅)C₄H₉]. Wyniki pomiarów termogravimetrycznych pozwoliły na oznaczenie maksymalnej wytrzymałości termicznej PLA.

Przygotowano sprawozdanie końcowe. Grant został oceniony jako „znakomity”.

17. Grant MNil 7 T09A 156 21 pt.: „Jonowo-niejonowe podwójnie hydrofilowe polimery: synteza i oddziaływanie z cząstkami nieorganicznymi”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)
grant realizowany od 01 sierpnia 2001 do 30 czerwca 2004 r.

30 czerwca 2004 r. zakończona została realizacja trzyletniego grantu. W ramach prowadzonych prac opracowane zostały metody syntezy następujących polimerów blokowych:

- Kopolimery blokowe poli(tlenku etylenu) i fosforylowanego poliglicydolu – zawierające w części jonowej monoestry kwasu fosforowego,
- Kopolimery diblokowe i triblokowe poli(tlenku etylenu) i poliestrów glikoli, zawierające w części jonowej diestry kwasu fosforowego,
- Kopolimery blokowe poli(tlenku etylenu) z blokami jonowymi, zawierającymi pochodne kwasów fosfonowych.

Ustalono wpływ długości bloków, stopnia funkcjonalizacji oraz budowy kopolimerów na proces krystalizacji węglanu i fosforanu wapnia. Okazało się, że najlepszym modyfikatorem procesu krystalizacji jest kopolimer blokowy, w którym tylko niewielka część reaktywnych grup –OH została przekształcona w monoestry kwasu fosforowego. Jest tak dlatego, że przy zbyt gęstym upakowaniu część grup fosforanowych nie mieści się na powierzchni CaCO₃.

Raport końcowy z realizacji projektu badawczego został oceniony jako „znakomity”.

18. Grant zamawiany MNil 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.

Zbadano podstawowe właściwości rusztowań poliestrowych do hodowli osteoblastów - komórek kościotwórczych. Rusztowania otrzymywano z mikrosfer i niesferycznych mikrocząstek polilaktydowych oraz z kopolimerów polilaktyd-co-poliglikolid. Określono zależności między właściwościami mechanicznymi tych rusztowań, ich porowatością oraz budową chemiczną mikrosfer i innych mikrocząstek stosowanych do ich wytwarzania.

Opracowano metodę wytwarzania rusztowań hybrydowych z pianek korundowych i poliestrów biodegradowalnych. Właściwości mechaniczne tych rusztowań są określone przez właściwości mechaniczne pianek korundowych natomiast właściwości warstwy powierzchniowej ścianek mikroporów zależą od rodzaju pokrywającego je poliestru.

W zespole dr hab. Małgorzaty Lewandowskiej-Szumieł (Akademia Medyczna w Warszawie) przeprowadzono badania, w których określono relacje między właściwościami warstwy powierzchniowej rusztowań a przeżywalnością i proliferacją osteoblastów do nich wprowadzanych.

19. Grant MNI 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 procesów polimeryzacji jonowej, w szczególności kationowej polimeryzacji styrenu, w neutralnych cieczach jonowych.

We współpracy z Laboratorium Chemii Koordynacyjnej w Tuluzie, podczas czteromiesięcznego pobytu w CBMiM doktoranta z Tuluzy Sebastiana Marie, zbadano proces kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (ATRP) akrylanu metylu w neutralnej cieczy jonowej wobec nowej grupy katalizatorów: kompleksów halogenków molibdenu z fosfinami określając warunki, w których polimeryzacja przebiega jako proces kontrolowany.

Kontynuując badania procesów polimeryzacji w chiralnych cieczach jonowych opracowano oryginalną metodę wytwarzania cieczy jonowej z centrum chiralności we fragmencie kationowym z łatwo dostępnych surowców (Zgłoszenie patentowe nr P 368847: „Nowe alkilimidazoliowe chiralne ciecze jonowe oraz sposób ich wytwarzania”; P. Kubisa, T. Biedroń).

20. Grant zamawiany MNI 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 zamawiany realizowany od 03 września 2003 do 02 września 2006 r.

Zbadano kopolimeryzację L,L-laktydu (LA) z ϵ -kapolaktonem (CL), po dojściu do równowagi układu: żyjący poli(L,L-laktyd)/L,L-laktyd (PLA/LA) (THF, 80°C). W celu wyeliminowania ubocznych reakcji transestryfikacji kopolimeryzację LA/CL inicjowano żyjącym PLA z aktywnymi centrami o strukturze alkoholów glinu z niereaktywnym ligandem wprowadzającym dużą zawadę przestrzenną, pochodną zasady Schiffa - (S)-(+)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylbis(nitrylometilidyno)]-difenolanem (SBO₂Al-O'Pr). Wykazano, iż w tych warunkach nieprzereagowany LA został całkowicie przekształcony w jednostki powtarzalne kopolimeru; pierwszy blok kopolimeru ma strukturę homopolimeru PLA, a drugi blok bezładnego/przemiennego kopolimeru LA/CL. W ten sposób opracowano metodę wyeliminowania w homopolimeryzacji L,L-laktydu nieprzereagowanego monomeru, pozostającego w stężeniu równowagowym. Na podstawie uzyskanych wyników przygotowano publikację, która została przyjęta do druku w *Macromolecules*. W następnym etapie porównano przebieg polimeryzacji CL inicjowanej żyjącym PLA z zastosowaniem 2-etyloheksanianu (oktanianu) cyny(II) (Sn(Oct)₂), Al(O'Pr)₃ i SBO₂Al-O'Pr jako inicjatorów/koinicjatorów. Na podstawie analizy widm ¹³C NMR wykazano, że powstanie kopolimerów: diblokowego poli(LA)-*blok*-poli(CL) i triblokowego poli(LA)-*blok*-poli(CL)-*blok*-poli(LA) jest możliwe jedynie w wypadku zastosowania SBO₂Al-O'Pr, pozwalającego na wyeliminowanie transestryfikacji w trakcie powstawania drugiego i trzeciego bloku. Pozostałe inicjatory prowadziły ostatecznie do kopolimerów o strukturze multiblokowej lub bezładnej, przy porównywalnych czasach kopolimeryzacji.

Porównano możliwości zastosowania Sn(Oct)₂ i 2-etyloheksanianu (oktanianu) cynku (Zn(Oct)₂) jako katalizatorów w kontrolowanej syntezie wielkocząsteczkowego poli(L-laktydu) (PLA). Wykazano, że dogodniejszym katalizatorem, z punktu widzenia kinetyki polimeryzacji LA, jest Sn(Oct)₂ prowadzący do

procesu około dziesięciokrotnie szybszego w porównaniu z $Zn(Oct)_2$, w porównywalnych warunkach (THF, 80°C). Natomiast, mniej reaktywny $Zn(Oct)_2$ powodował ograniczenie reakcji ubocznej – międzycząsteczkowej wymiany segmentalnej, prowadzącej do poszerzenia rozrzutu mas molowych powstającego PLA.

21. Grant zamawiany MNiI 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 enkapsulacji insuliny w nanocząstkach o biodegradowalnym rdzeniu polilaktydowym w hydrofilowej warstwie powierzchniowej zawierającej bloki poli(tlenku etylenu) i bloki pochodnych poliglicydotu. Wspomniana metoda polega na dializie roztworów insuliny i kopolimeru w rozpuszczalnikach organicznych wobec wody.

Opracowano metodę separacji nanocząstek z enkapsulowaną insuliną od „wolnej” insuliny oraz metodę oznaczania insuliny wprowadzanej do nanocząstek.

Określono zależności pomiędzy warunkami enkapsulacji (wartości stężeń kopolimerów blokowych i insuliny oraz stosunki tych stężeń) a udziałem enkapsulowanej insuliny w układzie. Wykazano, w jakich warunkach enkapsulacja jest bliska 100%.

22. 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 współpracę z Zespołem prof. Y. Doi (Riken Institute, Japonia) dotyczącą badania właściwości stereokompleksów polilaktydów o strukturze gwiazdzistej. Zbadano proces krystalizacji gwiazd (składników stereokompleksów) i porównano go z krystalizacją polilaktydów liniowych. Kryształy polilaktydów gwiazdzistych pokryte są zwykle warstwą polimeru amorficznego. Aby zmierzyć ich grubość lamelarną poddano je enzymatycznemu trawieniu. Proces trawienia obserwowano z użyciem mikroskopu AFM. Ponieważ trawieniu ulega wyłącznie warstwa amorficzna, po pewnym czasie (~12 godz.) możliwy był pomiar grubości lamelarniej czystego kryształu. Zbadano zależność tej grubości od temperatury, w której przeprowadzano krystalizację gwiazd. Badania stanowią dobry początek dalszej współpracy.

Przygotowano do druku dwie publikacje dotyczące analizy polilaktydów gwiazdzistych stanowiących składniki stereokompleksów. Pierwsza praca dotyczy analizy struktury poliesterów gwiazdzistych w chromatografii SEC z detekcją MALLS, która umożliwia bezpośredni, bezwzględny pomiar masy molowej, rozmiarów makrocząsteczek a także oszacowania liczby ramion. W drugiej 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. Do analizy zastosowano chromatografię w warunkach krytycznych (LC-CC) oraz chromatografię 2D. Opisano złożone zachowanie się polilaktydów zawierających różne grupy OH zlokalizowane w różnych miejscach makrocząsteczki.

23. Grant MNiI 4 T08 063 22 pt.: „Krystalizacja polimerów na granicy faz stopiony polimer-ciało stałe”

(Kierownik grantu: dr hab. Adam Tracz)
Grant realizowany od 01 stycznia 2002 do 31 grudnia 2004 r.

Przeprowadzono badania nad krystalizacją polietylenu (PE) w kontakcie z wysokorientowanym grafitem pirolitycznym (HOPG) w zależności od gęstości nanoskopowych defektów podłoża, grup funkcyjnych i obecności domieszki. HOPG wytrawiano w atmosferze tlenu lub atomowego wodoru w różnych warunkach, w celu wytworzenia na jego powierzchni wnęk o różnych kształtach, rozmiarach i gęstości. Badania powierzchni warstwy kontaktowej metodą AFM pokazały, że niezależnie od rodzaju grup funkcyjnych i stosowanych niepolarnych domieszek w polimerze, wytrawione na powierzchni wnęki wpływają na orientację lamel. Badania takie można było przeprowadzić jedynie dla małej gęstości wnęk.

W przypadku dużej gęstości defektów i wnęk (kilkaset na μm^2) silna adhezja PE i „chropowatego” w nanoskali podłoża uniemożliwiała oddzielenie próbek od podłoża. Wyniki te zostały opisane w rozprawie doktorskiej mgr I. Kucińskiej.

Zbadano krystalizację PE w kontakcie z HOPG i MoS_2 w warunkach izotermicznych. Stwierdzono, że krystalizacja rozpoczyna się przy bardzo małych przechłodzeniach (około 10°). Na podstawie charakterystycznego kształtu czoła lameli stwierdzono, że krystalizacja zachodzi według mechanizmu wzrostu lamelarnego z jednoczesnym pogrubianiem. Wyniki te zostały przedstawione na konferencji we Włoszech, opisano je w pracy doktorskiej i są przygotowywane do publikacji.

Stwierdzono, że już w temperaturze 80°C (a więc ponad 60° poniżej równowagowej temperatury topnienia PE) zachodzi reorganizacja powierzchni bocznej lameli. Wyniki zostały przyjęte do druku w *e-Polymers* poświęconym konferencji IUPAC MACRO 2004.

Stwierdzono, że w warstwie kontaktowej PE krystalizuje w formie krystalograficznej jednoskośnej a nie rombowej. Wyniki te przedstawiano w formie ustnych komunikatów na specjalistycznych konferencjach w Mulhouse, w Kobe oraz zostały opublikowane w pracy: *Macromolecules*, **37**, 9667(2004)

24. Grant MNiI 7 T08E 055 22 pt.: „Kawitacja podczas odkształcania: wpływ na właściwości polimerów krystalicznych, mechanizmy generacji, sposoby zapobiegania, możliwości wykorzystania”

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

Grant realizowany od 01 lutego 2002 do 31 grudnia 2004 r.

Zbadano szczegółowo przebieg odkształcenia bezkawitacyjnego PA 6 w kanale z tłokiem oraz podczas walcowania w kanale. Zbadano właściwości i strukturę wysoko zorientowanych prętów otrzymanych w ten sposób. Uzyskano materiał o wytrzymałości 410 MPa. Stwierdzono powstawanie pasm ścinania podczas odkształcenia, w których powstaje krystaliczna faza gamma powodująca w dalszym etapie odkształcenia pękanie materiału wzdłuż tych płaszczyzn.

Zbadano szczegółowo przebieg odkształcenia bezkawitacyjnego POM w kanale z tłokiem oraz podczas walcowania w kanale. Zbadano właściwości i strukturę wysoko zorientowanych prętów otrzymanych w ten sposób. Uzyskano materiał o wytrzymałości ponad 800 MPa. Zbadano wpływ kawitacji podczas zestalania tworzywa na jego strukturę i wytrzymałość po dużym odkształceniu plastycznym.

Zbadano odkształcenie plastyczne szeregu polimerów krystalicznych w warunkach umożliwiających kawitację oraz gdy dodatkowo ciśnienie uniemożliwiała powstawanie kawitacji. Okazało się, że dla polimerów zawierających silne kryształy, polipropylen, politlenek metylenu, poliamid 6 i polietylen wysokiej gęstości nachylenie krzywych naprężenie-odkształcenie jest w obu przypadkach zbliżone, ale gdy materiały odkształcane z kawitacją wykazują już zakres płynięcia plastycznego wtedy te same materiały odkształcane bez kawitacji odkształcają się dalej sprężysto. Punkt płynięcia plastycznego jest osiągany przy znacznie wyższych naprężeniach i odkształceniach, np. dla politlenku metylenu 106 MPa i 9% bez kawitacji i 63 MPa i 3% z kawitacją. Przedział ujemnych ciśnień niezbędnych dla kawitacji zawiera się w granicach od 5 do 20 MPa. Kawitacja zachodzi w fazie amorficznej między kryształami lamelarnymi a dziury kawitacyjne mają początkowo rozmiary zbliżone do grubości warstw amorficznych, a więc na poziomie kilku nm. Szczegółowe badania pozwoliły na stwierdzenie następujących zjawisk:

- współzawodnictwo między kawitacją i plastycznością kryształów; zawsze łatwiejsze zjawisko zachodzi przed trudniejszym. W polimerze z miękkimi kryształami podczas rozciągania najpierw zachodzą poślizgi krystalograficzne i nie dochodzi do kawitacji, podczas gdy w polimerze z twardymi kryształami obserwuje się najpierw kawitację. Naprężenie na granicy plastyczności jest wtedy określone przez zjawisko o mniejszej wartości naprężenia.
- w przypadku małych odległości między lamelami pory kawitacyjne są małe, na poziomie kilku nanometrów i generowane ujemne ciśnienie podczas rozciągania jest zbyt niskie, aby mogło przeciwdziałać skutecznie ich samorzutnemu zamykaniu się na skutek napięć powierzchniowych. Dzieje się tak w przypadku poliamidu 6, a widowym znakiem kawitacji i zamykania się porów kawitacyjnych jest lokalne zniszczenie struktury chemicznej polimeru.
- w przypadku braku kawitacji stan zapętlenia łańcuchów jest zachowany podczas odkształcenia. Powoduje to silne utwardzanie materiału odkształceniem i wzrost wytrzymałości materiału do ponad 400MPa.

Sformułowano model odkształcenia z kawitacją i bez kawitacji polimerów częściowo krystalicznych. Wyniki opisano w publikacji wysłanej do *Macromolecules*, przedstawiono w 4 referatach na zaproszenie na konferencjach międzynarodowych oraz opisano w 1 pracy magisterskiej.

25. Grant MNil 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.

Otrzymano zorientowane warstwy nowych materiałów organicznych z grupy heksabenzokorononów, kopolimerów blokowych poliakrylanbutylu/poliakrylonitryl, oraz wybranych niskocząsteczkowych związków tworzących kryształy o anizotropowych własnościach elektrycznych i optycznych, metodą wylewania strefowego. Zbadano ich morfologię i własności. Wytworzono tranzystory z efektem polowym, w których warstwę aktywną heksabenzokorononu otrzymano metodą wylewania strefowego i wyznaczono ruchliwość nośników ładunku (dziur) w tych materiałach. Opracowano model komputerowy pozwalający na symulację rozkładu stężeń domieszki w funkcji szybkości przesuwu podłoża dla różnych współczynników dyfuzji i kątów zwilżania podłoża. Pokazano, że w zależności od stosunku współczynnika dyfuzji do szybkości przesuwu podłoża gradient stężenia domieszki tworzy różny kąt z kierunkiem przesuwu podłoża. Tylko wtedy, jeśli stosunek ten jest dostatecznie duży, gradient jest równoległy do kierunku przesuwu (co jest konieczne dla uzyskania anizotropii wytwarzanych warstw); natomiast gdy stosunek ten jest mały (dla dużych szybkości przesuwu) gradient stężenia jest prostopadły do powierzchni roztworu, co na ogół uniemożliwia wytworzenie ciągłych anizotropowych struktur.

Uzyskane wyniki przedstawiono w formie komunikatu na Międzynarodowej Konferencji „New Concepts and Materials for Molecular Electronics and Nanotechnology” (CMME'04) oraz dwu publikacji.

26. Grant zamawiany MNil 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 zamawiany realizowany od 03 września 2003 do 02 września 2006 r.

Etap I zad. 3 Zbadanie mechanizmów odkształcenia plastycznego PLA częściowo krystalicznego plastyfikowanego W bieżącym okresie badania skupiono głównie na poznaniu efektów deformacji plastycznej polilaktydu amorficznego, ponieważ faza amorficzna występuje w polimerze częściowo krystalicznym i bierze udział w przenoszeniu naprężeń i w reorganizacji obszarów krystalicznych. Amorficzny polilaktyd w temperaturze powyżej T_g , tj. w której prowadzony jest proces deformacji plastycznej, znajduje się w stanie kauczukopodobnym, ma znacznie obniżone parametry mechaniczne - istotnie podwyższoną podatność na deformację, a więc wykazuje cechy polimeru plastyfikowanego. Do tych badań zastosowano dwa rodzaje polimeru: PLA amorficzny zdolny do krystalizacji termicznej (typ 4042D) oraz PLA amorficzny niezdolny do krystalizacji termicznej (typ LR708) wskutek obniżenia stereoregularności łańcucha zwiększonym udziałem merów o odmiennej chiralności. Badania prowadzono w tej samej komorze channel-die, w zakresie temperatur od 65°C do 95°C dla PLA LR708 i w temperaturze 70°C dla PLA 4042 D (bo w wyższej krystalizuje termicznie), stosując różne szybkości deformacji z zakresu $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ do $0,35 \text{ s}^{-1}$. Ustalono relacje między warunkami odkształcenia plastycznego a strukturą (SAXS) i właściwościami mechanicznymi wytworzonych próbek (Instron). Na przykład, zależnie od parametrów odkształcenia plastycznego, stwierdzono poprawę parametrów wytrzymałościowych podczas deformacji jednoosiowej w temperaturze pokojowej – wzrost wytrzymałości na zerwanie do 120-230 MPa przy zerwaniu od 10% nawet do 90% wydłużenia, podczas gdy amorficzna próbka nieorientowana wykazuje wartości odpowiednio 60MPa i 2,5%. Prace są kontynuowane, w najbliższym czasie z zastosowaniem plastyfikatora.

Etap III zad.1 „Zwiększenie barierowości folii orientowanych z PLA poprzez wprowadzenie nanoglinek” Barierowość wzrasta, gdy nanoglinka ulega delaminacji (eksfoliacji) z uzyskaniem pewnej orientacji w matrycy polimeru. Ponieważ efekty te zależą od warunków przetwórczych i od dopasowania składników, zadanie rozpoczęto od ustalenia warunków i wyselekcjonowania nanoglinki. Wytworzono szereg nanokompozytów poprzez mieszanie stopionego PLA (w mieszalniku typu Brabender) z różnymi nanoglinkami (3% wag.) o różnych właściwościach powierzchniowych płytek wskutek organicznej modyfikacji: Nanofil 2, Nanofil 8, Nanocor IP 30, masterbatch Nanocor IP30/PEG600 w stosunku 1/2,5, Cloisite 20A Cloisite 25A, Cloisite 30B. Zastosowano także poliolefinowe modyfikatory maleinowane (Exxelor VA 1801 i Exxelor VA 1803) w celu kompatybilizacji składników i zwiększenia rozproszenia nanoglinki. Nanostrukturę próbek, otrzymanych poprzez prasowanie stopu, zbadano techniką dyfrakcji promieniowania X (w transmisji). Stwierdzono, że jedynie PLA z Cloisite 30B tworzy nanokompozyt o

znaczącej delaminacji płytek nanoglinki, a zastosowane kompatybilizatory zwiększają w tym wypadku delaminację tylko nieznacznie. Zatem serię próbek z Cloisite 30B poddano dalszej charakterystyce: TMDSC, DMTA, barierowości, właściwości elektrycznych i dielektrycznych. Właściwości barierowe dla tlenu zbadano wstępnie na cienkich foliach z matrycą amorficzną i nieorientowaną. Wykazały one około czterokrotnie mniejszą przepuszczalność O₂ folii zawierających Cloisite 30B (przy 3% wag), w porównaniu z folią polilaktydu nienapełnianego. Dalsze badania właściwości barierowych układów PLA/Cloisite 30B skoncentrowane będą na foliach otrzymanych metodą rozdmuchu, z orientacją matrycy.

Przeprowadzono wstępne badania własności elektrycznych nanokompozytów PL z nanoglinką (interkalowanym montmorylonitrylem) oraz, dla porównania, czystego polilaktydu przetworzonego w tych samych warunkach oraz polilaktydu z dodatkiem kompatybilizatora. Stwierdzono nieznaczny wpływ nanoglinki na własności w niskich temperaturach (<50°C). Natomiast w wysokich temperaturach, (powyżej T_g=55°C) zaobserwowano znaczny wzrost zarówno części rzeczywistej jak i urojonej względnej przenikalności elektrycznej całym badanym zakresie częstości przypuszczalnie wynikający z wstępowania w nanokompozytach polaryzacji międzyfazowej (efekt Maxwella-Wagnera). Stwierdzono także istotny wpływ krystalizacji z fazy amorficznej w temperaturach powyżej T_g na procesy relaksacyjne. Kontynuowano badania nad plastyfikacją poli(L-laktydu) poli(glikolem etylenowym) i eterem metylowym poli(glikolu etylenowego). Stwierdzono, że przyczyną stosunkowo niedużych wydłużeń do zerwania uzyskanych w skryształizowanym plastyfikowanym poli(L-laktydzie) jest nierównomierna deformacja plastyczna polimeru wynikająca z nierównomiernej zawartości plastyfikatora w matrycy polimerowej związanej z krystalizacją polimeru. Znalaziono nowe efektywne plastyfikatory dla skryształizowanego poli(L-laktydu), umożliwiające uzyskanie deformacji ponad 100% przy zawartości plastyfikatora 10% wag. Stwierdzono, że deformacji plastyfikowanego amorficznego poli(L-laktydu) towarzyszy krystalizacja.

27. Grant promotorski MNiI 4 T08E 095 25 pt.: „Kawitacja w czasie krystalizacji polimerów”

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

Grant promotorski realizowany od 15 października 2003 do 14 kwietnia 2004 r.

Zbadano wpływ kredy modyfikowanej stearynianem wapnia i niemodyfikowanej na kawitację podczas izotermicznej krystalizacji poli(tlenku metylenu) w zależności od temperatury krystalizacji, zawartości i wielkości ziaren kredy. W obecności kredy modyfikowanej ujemne ciśnienie wywołujące kawitację polimeru słabo zależy od temperatury krystalizacji. Zwiększenie zawartości i zwiększenie rozmiarów ziaren kredy modyfikowanej stearynianem wapnia prowadzi do zmniejszenia bezwzględnych wartości ujemnego ciśnienia wywołującego kawitację. Doktorant, R. Nowacki, napisał i obronił rozprawę doktorską „Kawitacja w czasie krystalizacji polimerów”.

28. Grant zamawiany MNiI 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.

Wytworzono nowe nanokompozyty z montmorylonitem, w których matryce stanowią polietylen małej gęstości oraz poli(tereftalan etylenu). Uzyskano eksfoliację glinki w matrycach polimerowych. Zbadano strukturę i krystalizację otrzymanych nanokompozytów, w warunkach nieizotermicznych i w gradiencie temperatury. W przypadku polietylenu małej gęstości montmorylonit nie wpływa na strukturę nadcząsteczkową polimeru ani na jego krystalizację; zaznacza się jedynie wpływ kompatybilizatora, którym jest polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym. Powoduje on niewielkie zmniejszenie stopnia krystaliczności i jednocześnie poprawia zdolność do płatycznej deformacji nanokompozytu. W przypadku nanokompozytów poli(tereftalanu etylenu) z montmorylonitem istotną rolę odgrywa degradacja polimeru wskutek kontaktu z glinką zachodząca podczas mieszania w stanie stopionym. Jest to przyczyną podwyższenia temperatury nieizotermicznej krystalizacji.

29. Grant MNiI 7 T09A 155 21 pt.: “Nowe odczynniki fosfitylujące i aktywatory w syntezie biofosforanów”

(Kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski)

Grant realizowany od 01 lipca 2001 do 31 lipca 2004 r.

Prowadzone badania w ramach projektu badawczego dotyczyły:

1. Opracowania nowych metod syntezy biofosforanów z wykorzystaniem trikoordynacyjnych połączeń fosforu.
2. Znalezienie nowych aktywatorów dla reakcji amidofosforanów z alkoholami.

Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie efektywnej metody syntezy fluoro(tio)fosforanów monoestrów. W metodzie tej wykorzystano połączenia typu P(III)-OAr. Wydajność zaprezentowanej metody korzystnie kontrastuje ze znanymi drogami syntezy tych połączeń.

W ramach poszukiwania wysoce wydajnej metody syntezy nukleotydów bez blokowania zasad, zaobserwowano nieopisaną dotychczas możliwość syntezy tych układów w oparciu o łatwo dostępne połączenia P(III), zawierające resztę 4-nitrofenoksylowa. Okazało się, że reakcja tego rodzaju związków z nukleozydami, które mają wolne grup HO, NH czy NH₂ przebiega szybko i w sposób praktycznie ilościowy z grupą HO. W trakcie realizacji projektu badawczego opracowano syntezę nowego odczynnika fosfitylującego: fosforynu bis-O,O-(4-nitrofenylo), O-metylowego. Sprawdzono jego przydatność jako odczynnika fosfitylującego w reakcjach z różnymi alkoholami. Wykazano na podstawie uzyskanych obserwacji (³¹P MRJ), że DBU w procesie fosfitylacji jest nukleofilem w stosunku do fosforanów O-4-nitrofenylowych. Z dostępnej literatury wynika, że obserwacja ta jest pierwszą, w której zaobserwowano związek świadczący o nukleofilowym charakterze DBU w reakcjach ze związkami P-(III)-OAr. Uzyskane wyniki pozwoliły na modyfikację odkrytej przez autorów wcześniej metody syntezy połączeń typu P(III)-CF₃. Należy podkreślić, że reakcja ta jest jak dotychczas jedyną metodą prowadzącą do związków typu P(III)-CF₃. Dokonano ważnej obserwacji, że w reakcja amidofosforanów ze związkami zawierającymi pierwszorzędowe i drugorzędowe grupy hydroksylowe w obecności 2,4-dinitrofenolu jest nieselektywna. Obserwacja ta pozwoliła opracować nowe podejście do syntezy cyklicznych fosforanów.

30. Grant promotorski MNil 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.

Prowadzone badania w ramach projektu badawczego obejmowały:

1. Zastosowanie wysokorozdzielczej spektroskopii NMR do zdefiniowania subtelnych różnic pomiędzy próbkami kwercetyny pochodzącymi z różnych źródeł oraz analizy wpływu silnych wiązań wodorowych na parametry geometryczne oraz parametry ekranowania atomów węgla ¹³C.
2. Próby zdefiniowania struktur polimorficznych N-Benzoil-L-fenylalaniny (1), za pomocą nowatorskich i bardzo wymagających eksperymentów NMR (¹H-¹³C FSLG HETCOR, PASS-2D, C7 i POST-C7).

Ad. 1. Za pomocą spektroskopii NMR w fazie ciekłej oraz pomiarów: RAMP CP-MAS, *dipolar-dephasing*, skorygowano przypisania sygnałów atomów węgla ¹³C kwercetyny z dostępnymi w literaturze. Wykazano istnienie 2 form kwercetyny: występującej w postaci dwuwodnej i bezwodnej. Za pomocą analizy wartości głównych elementów tensora przesunięcia chemicznego, uzyskanych z wprowadzonego eksperymentu PASS-2D wykazano wpływ międzycząsteczkowych wiązań wodorowych na wyżej wymienione parametry. Za pomocą obliczeń teoretycznych przeanalizowano wpływ zmiany położenia protonu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu pomiędzy grupą hydroksylową 3 a grupą karbonylową 4 cząsteczki kwercetyny. Obliczenia te utwierdziły w przekonaniu, że wartości parametrów ekranowania grupy karbonylowej 4 (wskazujące na aksjalność symetrii przesunięcia chemicznego) wynikają z zaangażowania tej grupy w wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Wykonane eksperymenty NMR i obliczenia teoretyczne, wykazały możliwość istnienia dwóch form konformacyjnych kwercetyny (syn i anti), ściśle związanych z obecnością lub brakiem obecności cząsteczek wody. Za pomocą obliczeń teoretycznych wykazano, że konformacja syn (forma bezwodna) jest dodatkowo stabilizowana wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem pomiędzy grupami hydroksylowymi C4' i C3' pierścienia B. Praca ta została zebrana w formie publikacji i ukazała się w 2004r.

Ad. 2. W projekcie tym podjęto próby zdefiniowania struktur polimorficznych występujących w próbce. Na podstawie wyżej wymienionych eksperymentów przeprowadzonych na znakowanej ¹³C w pozycji karbonylowej i karboksylowej próbce, określono liczbę (6) różnych polimorfów. Wyznaczono parametry ekranowania dla tych systemów. Przeanalizowano za pomocą obliczeń teoretycznych wpływ konformacji, między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, upakowania sieci krystalicznej (1) na parametry ekranowania. Na bazie serii eksperymentów 2D POST-C7 podjęto próbę wykazania użyteczności tej metody do badań strukturalnych. Na podstawie tych danych podjęta zostanie próba przypisania obserwowanych na widmach systemów do odpowiednich struktur przestrzennych.

31. Grant MNiI 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.

Przystąpiono do prac mających na celu zsyntetyzowanie potrzebnych do badań biomolekuł.

INNE GRANTY

Coordination Action PIAM (projekt w ramach 6.PR)

Dokonano krytycznej analizy istniejących teorii opisu kinetyki krystalizacji sferolitycznej polimerów. Poddano analizie teorie krystalizacji izotermicznej, nieizotermicznej, krystalizacji w gradiencie temperatury oraz w warunkach ograniczeń przestrzennych, z uwzględnieniem możliwości dodatkowego procesu zarodkowania na powierzchniach ograniczających polimer. Zwrócono uwagę również na teorie krystalizacji w kompozytach polimerowych wzmacnianych włóknami, jako na układy gdzie występują ograniczenia przestrzenne i dodatkowe zarodkowanie na włóknach. W przypadkach, dla których teoria jest ciągle niedostateczna, przedstawiono również wyniki modelowania komputerowego procesu krystalizacji sferolitycznej. Przeanalizowano przyczyny rozbieżności między przewidywaniami teoretycznymi a wynikami badań doświadczalnych. Opracowano raport „Critical assesment of overall crystallization kinetics theories and predictions”: autorzy: E.Piórkowska, A.Gałęski.

COST Project 12

Program finansuje działania zmierzające do stworzenia banku wzorców polimerów oraz do nawiązywania współpracy w dziedzinie badań nad krystalizacją i właściwościami polimerów.

Z CBMiM uczestniczy w programie 6 osób: Prof. A. Gałęski, doc. E. Piórkowska, dr hab. A. Tracz, dr M. Pluta, dr A. Pawlak i dr T. Kaźmierczak.

W roku 2004 dwie osoby uczestniczyły w dwu konferencjach zagranicznych:

1/ "Structuring of Polymers" First Workshop - Hotel Club Cala Moresca, Capo Miseno, Bacoli, Naples, Włochy, 27.10-30.10.2004 (2 osoby)

2/ "Growth Control" Workshop – Campus Université de Haute Alsace, Mulhouse, Francja, 9.09-10.09.2004 (1 osoba), na których zreferowano wyniki, prowadzonych w CBMiM, badań nad otrzymywaniem i właściwościami kompozytów polimerowych z interkalowanym i eksfoliowanym montmorylonitem oraz nad krystalizacją polimeru na granicy faz stopiony polimer/ciało stałe.

INNE ZLECENIA

Badania finansowane przez firmy zagraniczne

Realizacja badań finansowanych w 2004 roku przez firmą Genta dotyczyła syntezy diastereomerycznie czystych dinukleozydo (3',5')-O-blokowanych tiofosforanów o konfiguracji S_P na atomie fosforu oraz opracowania warunków ich fosfitylacji i izolowania odpowiednich 3'-O-N,N-diizopropylu β -cyanoetylo amidofosforynów na skalę gramową. Opracowano odpowiednie procedury i przekazano firmie Genta 6 preparatów diastereomerycznie czystych połączeń (łącznie 1,77 g).

Zlecenia badawcze z General Electric dotyczące: wytwarzania cząstek krzemionki o zadanym kształcie oraz wytwarzania płyt poliestrów o hydrofilowych powierzchniach i o właściwościach antystatycznych.

Zlecenie badawcze z firmy DSM – polimery zawierające estry kwasu fosforowego.

SPRAWOZDANIE
ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

Wymiana osobowa

Wymiana osobowa

W 2004 roku w CBMiM PAN przebywało 35 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 "DESMOL" (Centrum Doskonałości – Designed Molecules and Macromolecules, Their Assemblies and Biological Functions) (finansowanie ze środków projektu)
 - programu Europejskiego Laboratorium Stowarzyszonego (LEA) (finansowanie częściowo w ramach projektu DESMOL, częściowo ze środków statutowych)

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

Informacje dotyczące wymiany osobowej w podziale na kraje są zawarte w Tabeli 1.

Ocena merytoryczna i wnioski

CBMM uzyskało status Centrum Doskonałości, jako jedna z dziewięciu polskich placówek badawczych, w wyniku pierwszego konkursu z 1999 r. Decyzją DG 12 Komisji Europejskiej program działania Centrum Doskonałości (projekt DESMOL - Designed Molecules and Macromolecules, Their Assemblies and Biological Functions) został przedłużony na rok 2004. Obecnie przygotowywany jest raport końcowy.

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

W 2004 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 49 prac.

Tab. 1 Kontakty zagraniczne placówki wg kierunków w 2004 r.

Kraje		Wymiana osobowa wg celu pobytu (w osobach)							
		Ogółem		z tego :					
Okres pobytu:	a) do 1 m-ca			Przyj.	Wyj.	badawcze		konferencje	
		b) ponad 1 m-c	Przyj.			Wyj.	Przyj.	Wyj.	Przyj.
Ogółem	a)	35	88	30	32	5	44	0	12
	b)	5	11	5	11	0	0	0	0
Belgia	a)		3		1				2
	b)		1		1				
Bułgaria	a)	1				1			
	b)								
Czechy	a)	5	3	4	3	1			
	b)								
Chiny	a)		2				2		
	b)								
Dania	a)	1	1	1	1				
	b)		1		1				
Finlandia	a)		1						1
	b)								
Francja	a)	13	33	11	9	2	20		4
	b)	2	6	2	6				
Hiszpania	a)		2		2				
	b)								
Holandia	a)	1	2	1	1				1
	b)								
Japonia	a)	4		3		1			
	b)		2		2				
Korea	a)		1				1		
	b)								
Niemcy	a)	4	12	4	2		8		2
	b)	1		1					
Portugalia	a)		2		2				
	b)								
Rosja	a)	1	4	1	2		2		
	b)								
Singapur	a)		3				3		
	b)								
Słowacja	a)	3	1	3	1				
	b)	1		1					
Ukraina	a)	1		1					
	b)								
USA	a)	1	6	1	2		3		1
	b)		1		1				
Wielka Brytania	a)		5		3		2		
	b)	1		1					
Włochy	a)		7		3		3		1
	b)								

SPIS

PUBLIKACJI, REFERATÓW, KOMUNIKATÓW

PRACE OPUBLIKOWANE I PRZESŁANE DO DRUKU

Spis publikacji wydrukowanych w 2004 r.:

(z prawej strony tytułu czasopisma podano wartość **IF'2003**)

* oznacza publikację powstałą w kilku zakładach

Monografie, syntezy, podręczniki:

1. M. Mikołajczyk, P. Kiełbasiński
Biokataliza w chemii jako podstawa chirotechnologii
Misja Chemii, pod red. B.Marcińca, Wydawnictwo Poznańskie, Poznań 2004, str. 81-96
2. * J. Michalski, W. Dąbkowski
State of the Art-Chemical Synthesis of Biophosphates and Their Analogues via P(III) Derivatives
Topics in Current Chemistry, **232**, 93-144 (2004) 5,784
3. A. Skowrońska, R. Bodalski
Quinquevalent Phosphorus Acids
Organophosphorus Chemistry, **34**, Chapter 2, 77-161 (2004)
4. M. Mikołajczyk, J. Drabowicz, P. Łyżwa
Asymmetric Synthesis of Phosphonic Analogs of β -Amino Acids
Enantioselective Synthesis of β -Amino Acids, 2nd Ed., Eds E.Juaristi, V.A.Soloshonok, J.Wiley & Sons Inc., 262-276 (2004)
5. J. Drabowicz, P. Bałczewski, A. Szadowiak, R. Żurawiński, M. Mikołajczyk
Alkynyl Nitrogen and Phosphorus Compounds
Comprehensive Organic Functional Group Transformation II. Eds A.R.Katritzky, R.J.K.Taylor, Elsevier 2005, **vol. 2**, 1115-1170 (2004)
6. P. Bałczewski, J. Drabowicz, A. Szadowiak, R. Żurawiński, P. Kiełbasiński, M. Mikołajczyk
Functions Containing at Least One Phosphorus Arsenic, Antimony or Bismuth and No Halogen, Chalcogen or Nitrogen
Comprehensive Organic Functional Group Transformation II. Eds A.R.Katritzky, R.J.K.Taylor, Elsevier 2005, **vol. 4**, 957-1054 (2004)
7. P. Kiełbasiński, R. Żurawiński, P. Bałczewski, M. Mikołajczyk
Alkylphosphorus Compounds
Comprehensive Organic Functional Group Transformation II. Eds A.R.Katritzky, R.J.K.Taylor, Elsevier 2005, **vol. 2**, 383-462 (2004)
8. J. Chojnowski
Ring Opening Polymerization of Cyclosiloxanes
rozdział w Katalogu "Gelest" Silicon Compounds, Silanes and Silicones, 389-405 (2004)
9. S. Penczek, A. Duda, Z. Florjańczyk, P. Kubisa, S. Słomkowski
Chemia polimerów - u podstaw molekularnej biologii, medycyny i technologii nowoczesnych materiałów
Misja Chemii, pod redakcją Bogdana Marcińca, Wydawnictwo Poznańskie, Poznań 2004, 139-153
10. M. Kryszewski
Some properties and methods of preparation of thin solid anisotropic organic films
Nonlinear Optics, Quantum Optics, **31**, (1-4) 1-16 (2004)

Artykuły przeglądowe:

1. M. Zabłocka, M. Koprowski, J.-P. Majoral, M. Achard, G. Buono
Synthesis and Applications in Pd-catalysed Asymmetric Allylic Substitution of Enantiopure Cyclic β Imino-phosphine Ligand
Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Metal Catalysed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions, vol. 3, Eds S. M. Roberst, J. Xiao, J. Whittall, T. Pickett, 36-40 (2004)

2. S. Varfolomeyev, E. Efremenko, I. Beletskaya, I. Bertini, G.M. Blackburn, A. Bogdanov, R. Cunin, J. Eichler, I. Galaev, V. Gladyshev, D. O'Hagan, T. Haertle, J. Jarv, A. Karyakin, I. Kurochkin, M. Mikołajczyk, V. Poroikov, I. Sakharov, F. Spener, N. Voyer, J. Wild
Post-Genomic Chemistry
Pure and Applied Chemistry, **76**, 1985-1999 (2004)
3. P. Kiełbasiński, M. Mikołajczyk
Application of Hydrolytic Enzymes in the Synthesis of Chiral Heteroorganic Compounds
Prace Naukowe WSP Częstochowa (Chemia i Ochrona Środowiska), **VII**, 21-38 (2003)
(publikacja nie uwzględniona w sprawozdaniu za 2003 r.)
4. T. Imanishi, T. Kuwabara, B. Nawrot, S. Obika, W.J. Stec, K. Taira, M. Warashina, L.A. Wozniak
Effect of Modifications on the Intracellular Activity of a DNA Enzyme
In: "Synthetic Nucleic Acids as Inhibitors of Gene Expression: Mechanisms, Applications and Therapeutic Implications", Ed. L.Khachigian, CRC Press, LLC, Hauppauge, NY 2005, pp. 95-113
5. L. A. Wozniak, W.J. Stec
Methanephosphonate Analogues of Oligonucleotides
In: "Frontiers in Nucleic Acids", Eds. R. F. Schinazi, D .C. Lotta, IHL Press, Tucker, GA, Tucker, USA 2004, pp. 457-477
6. B. Nawrot, M. Sobczak, M. Maszewska, M. Nowak, W.J. Stec
Oligonucleotides Containing P-Chiral Methanephosphoramidate (3'N-P5') Linkages – Synthesis, Physicochemical and Biological Properties
In: "Frontiers in Nucleic Acids", Eds. R. F.Schinazi, D .C. Lotta, IHL Press, Tucker, GA, USA 2004, pp. 481-507
7. M. Cieślak, M. Koziolkiewicz, W. Goss, W.J. Stec
Phosphorothioate Oligodeoxyribonucleotides as Inhibitors of T4 Polynucleotide Kinase Activity
In: "Frontiers in Nucleic Acids", Eds. R. F.Schinazi, D. C.Lotta, IHL Press, Tucker, GA, USA 2004, pp. 509-517
8. B. Nawrot
Targeting BACE with small inhibitory nucleic acids – a future for Alzheimer's disease therapy?
Acta Biochim. Pol., **51**, 431-444 (2004) 0,629
9. M. Sierant, A. Okruszek
Ciałka inkluzyjne i ich wykorzystanie do otrzymywania rekombinantowych białek w systemie ekspresyjnym Escherichia coli.
Biotechnologia, **1/64**, 9-19 (2004)
10. M. Langner, A. Okruszek
Kompleksy lipidowe jako nośniki materiału genetycznego
Post. Biochem., **50(1)** 11-18 (2004)
11. K. Misiura
Leki oksazafosforinanowe. Poszukiwanie nowych pochodnych, badania metabolizmu i stosowanie nowych strategii terapeutycznych
Post. Hig. Med. Dośw., **58**, 463-471 (2004)
12. P. Guga
Konfigurowanie systemów HPLC
Analityka **1**, 28-33 (2004)
13. M. Wójcik, M. Koziolkiewicz
Wykorzystanie chromatografii jonowymiennej do izolowania białek
Analityka, **3**, 4-9 (2004)
14. K. Sipa
Krótkie cząsteczki kwasów nukleinowych jako terapeutyki
Laboratorium **4**, 38-42 (2004)
15. A. Kowalewska, W. Stańczyk, R. Eckberg
Zastosowanie pochodnych tris(trimetylosililo)metylowych ("trisiłowych") w chemii polimerów
Polimery, **49**, 479-485 (2004) 0,474
16. J. Chojnowski
Dendrigrft functionalized polysiloxanes
Polish Academy of Sciences, Annual Report, 2004 (48-52)

17. J. Chojnowski
Jubileusz docenta Pawła Rościszewskiego – inicjatora produkcji silikonów w Polsce
Polimery, **48**, 840-842 (2003) 0,474
18. P. Kubisa
Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes
Prog. Polym. Sci., **29**, 3-12 (2004) 7,759
19. K. Horie, M. Baron, R. B. Fox, P. Kubisa i inni
Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials - (IUPAC Recommendations 2003)
Pure Appl. Chem., **76**, 889-906 (2004) 1,471
20. A. Duda
Stereocontrolled Polymerization of Chiral Heterocyclic Monomers
Polimery, **49**, 469-478 (2004) 0,474
21. M. Kryszewski
Fifty years of study of the piezoelectric properties of macromolecular structured biological materials.
Acta Phys. Pol. A, **105**, 389-408 (2004) 0,473
22. M. Kryszewski
Some properties and methods of preparation of thin solid anisotropic organic films
Nonlinear Optics, Quantum Optics, **31**, (1-4) 1-16 (2004)
23. E. J. Tadeusiak
Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego - metoda proszkowa - użyteczna technika badania związków chemicznych.
Wiadomości Chemiczne, **58**, 2004 (47-57)
24. E. J. Tadeusiak
Phosphonic analogues of carnitine
Bioorganic Chemistry, **32**, 2004 (473-482) 1,288

Artykuły naukowe:

1. D. Domański, M. Bryszewska, G. Salamończyk
Preliminary Evaluation of the Behavior of Fifth-Generation Thiophosphate Dendrimer in Biological Systems
Biomacromolecules, **5**, 2007-2012 (2004) 2,824
2. J. Drabowicz, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, Y. Yamamoto, S. Matsukawa, K. Akiba
The First Optically Active Selenurane Oxide: Resolution of C₂-Symmetric 3,3,3',3'-Tetramethyl-1,1'-Spiro[3h,2,1]-Benzoxaselenole Oxide
Chirality, **16**, 598-601 (2004) 1,793
3. * F. Wang, P.L. Polavarapu, J. Drabowicz, P. Kiełbasiński, M.J. Potrzebowski, M. Mikołajczyk, M.W. Wieczorek, W.R. Majzner, J. Łażewska
Solution and Crystal Structures of Chiral Molecules Can Be Significantly Different: tert-Butylphenylphosphinoselenoic Acid
Journal of Physical Chemistry, Part A, **108**, 2072-2079 (2004) 2,792
4. R. Żurawiński, B. Donnadieu, M. Mikołajczyk, R. Chauvin
Palladium Complex of a Chiral P,C-Chelating Phosphino-(sulfinylmethyl)phosphonium Ylide Ligand
J. Organomet. Chem., **689**, 380-386 (2004) 2,042
5. T. Białas, A. Szadowiak, P. Balczewski
EPR-Investigations of Radicals Derived from Diethyl Iodomethylphosphonate in Solid and Liquid States
Heteroatom Chemistry, **15**, 127-130 (2004) 0,825
6. W. H. Midura, J.A. Krysiak
Phosphonates Containing Sulfur and Selenium. Synthesis of Vinylphosphonates Bearing α -Sulfonyl, α -Selenenyl, α -Sulfinyl and α -Seleninyl Moieties and Studies on Nucleophilic Addition
Tetrahedron, **60**, 12217-12229 (2004) 2,641
7. M. Mikołajczyk, P. Balczewski, H. Chefczyńska, A. Szadowiak
 α -Alkyl(aryl)sulfonyl Substituted β -Ketophosphonates: Synthesis, Properties and Reactivity
Tetrahedron, **60**, 3067-3074 (2004) 2,641

8. J. A. Krysiak, C. Lyon, A. Baceiredo, H. Gornitzka, M. Mikołajczyk, G. Bertrand
Stable Optically Pure Phosphino-(silyl)carbenes: Reagents for Highly Enantioselective Cyclopropanation Reactions
Chemistry – An European Journal, **10**, 1982-1986 (2004) 4,353
9. A. Łopusiński
New Route to O,O-Diethyl Phosphorocyanidate
Heteroatom Chemistry, **15**, 395-397 (2004) 0,825
10. J. L. Garcia Ruano, C. Fajardo, M. R. Martin, W. H. Midura, M. Mikołajczyk
Asymmetric Cyclopropanation of (5S,S₃)-3-p-Tolylsulfinyl-5-etoxyfuran-2(5H)-one with Sulfonium Ylides: Influence of the Sulfur Ylide Substituents on Stereoselectivity
Tetrahedron: Asymmetry, **15**, 2475-2482 (2004) 2,178
11. E. Krawczyk, M. Koprowski, A. Skowrońska, J. Łuczak
 α -Hydroxy Ketones in High Enantiomeric Purity from Asymmetric Oxidation of Enol Phosphates with (Salen) manganese (III) Complex
Tetrahedron: Asymmetry, **15/17**, 2599-2602 (2004) 2,178
12. W. Perlikowska, M. Gouygou, M. Mikołajczyk, J.-C. Daran
Enantiomerically Pure Disulfides: Key Compounds in Kinetic Resolution of Chiral P^{III}-Derivatives with Stereogenic Phosphorus
Tetrahedron: Asymmetry, **15**, 3519-3529 (2004) 2,178
13. E. Block, R.S. Glass, N.E. Jacobsen, S. Johnson, C. Kahakachchi, R. Kamiński, A. Skowrońska, H.T. Boakye, J.F. Tyson, P.C. Uden
Identification and Synthesis of a Novel Selenium-Sulfur Amino Acid Found in Selenized Yeast: Rapid Indirect Detection NMR Methods for Characterizing Low-Level Organoselenium Compounds in Complex Matrices
Journal of Agricultural and Food Chemistry, **52**, 3761-3771 (2004) 2,102
14. J. Drabowicz, J. Łuczak, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk, C.Th. Pedersen
Sulfurization of Trivalent Phosphorus Compounds with 1,2-Dithiole-3-thione
Bull. Korean of Chem. Soc., **25**, 1692-1694 (2004)
15. M. Mikołajczyk
Acyclic and Cyclic Aminophosphonic Acids: Asymmetric Syntheses Mediated by Chiral Sulfinyl Auxiliary
J. Organomet. Chem. 2,042
16. P. Bałczewski, M. Mikołajczyk, H. Chefczyńska, A. Szadowiak
Dialkyl 2-oxo-1-Sulfonylalkylphosphonates as New Heteroatom Reagents in Organic Synthesis
Annals of the Pol. Chem. Soc., 6-9 (2003)
(publikacja nie uwzględniona w sprawozdaniu za 2003 r.)
17. A. Szadowiak, P. Bałczewski
Synthesis, Anionic and Radical Reactions of (-)-Dimethyl Alkylphosphonates
Annals of the Pol. Chem. Soc., 71-74 (2003).
(publikacja nie uwzględniona w sprawozdaniu za 2003 r.)
18. A. Krakowiak, H.C. Pace, G.M. Blackburn, M. Adams, A. Mekhalfia, R. Kaczmarek, J. Baraniak, W. J. Stec, Ch. Brenner
Biochemical, Crystallographic, and Mutagenic Characterization of Hint, the AMP-Lysine Hydrolase, with Novel Substrates and Inhibitors
J. Biol. Chem., **279**, 18711-18716 (2004) 6,482
19. K. Kanaori, S. Sakamoto, H. Yoshida, P. Guga, W. Stec, K. Tajima, K. Makino
Effect of Phosphorothioate Chirality on i-Motif Structure and Stability
Biochemistry, **43**, 5672-5679 (2004) 3,922
20. A. Chworoś, P. Arnaud, K. Zakrzewska, P. Guga, G. Pratviel, W. J. Stec, B. Meunier
Comparison of the Cleavage Profiles of Oligonucleotide Duplexes with or without Phosphorothioate Linkages by Using a Chemical Nuclease Probe
J. Biol. Inorg. Chem., **9**, 374-384 (2004) 3,905
21. K. Misiura, D. Szymanowicz, M. Olesiak, W. J. Stec
DBU-Assisted 1,3,2-Oxathiaphospholane Ring-Opening Condensation with Selected O-, S-, N- and C-Nucleophiles
Tetrahedron Lett., **45**, 4301-4305 (2004) 2,326

22. K. Misiura, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Nucleoside Methanephosphonothioates
Synlett, 2143-2146 (2004) 2,741
23. * E. J. Tadeusiak, R. Kruszyński, K. Misiura
Determination of Enantiomeric Excess of Cyclophosphamide by X-Ray Powder Diffraction (XRPD)
Pol. J. Chem., **78**, 431-435 (2004) 0,515
24. J. Baraniak, R. Kaczmarek, E. Wasilewska, D. Korczyński, W.J. Stec
New Approach to Preparation of N-Acylphosphoramido(thio)(seleno)ates
Tetrahedron Lett., **45**, 4269-4272 (2004) 2,326
25. J. Baraniak, R. Kaczmarek, E. Wasilewska
Synthesis of Nucleoside-Amino Acid Conjugates Containing Boranephosphate, Boranephosphorothioate and Boranephosphoramidate Linkages
Tetrahedron Lett., **45**, 671-675 (2004) 2,326
26. J. Golanski, J. Pluta, J. Baraniak, C. Watala
Limited usefulness of the PFA-100 for the monitoring of ADP receptor antagonists - in vitro experience
Clin. Chem. Lab. Med., **42**, 25-29 (2004) 1,523
27. K. Żmudzka, B. Nawrot, T. Chojnacki, W. J. Stec
An Oxathiaphospholane Approach to One-Pot Phosphorothioylation of Oligoprenols
Org. Lett., **6**, 1385-1387 (2004) 4,092
28. A. Przykorska, K. Solecka, K. Olszak, G. Keith, B. Nawrot, E. Kuligowska
*Wheat (*Triticum vulgare*) Chloroplast Nuclease ChSI Exhibits 5' Flap Structure-Specific Endonuclease Activity*
Biochemistry, **43**, 11283-11294 (2004) 3,922
29. B. Nawrot, O. Michalak, M. Janicka, M. Maszewska, W. J. Stec
Novel Nucleic Acid with a Chimeric Phosphinate/Phosphonate Backbone; Synthesis and Biophysical Properties
Arkivoc (iii) 151-175 (2004) 0,392
30. L.A. Wozniak, W. Majzner, W. J. Stec
2'-OMe-Uridine-3'-yl (3',5')-5'-O-(2'-OMe Cytidine)-Methanephosphonothioates – New Building Blocks for Synthesis of Chimeric Oligonucleotides
Arkivoc (iii) 101-111 (2004) 0,392
31. L. A. Wozniak
Mercury Trifluoroacetate-Catalyzed Conversions of Se-Alkyl Phosphoroselenolates into the Corresponding Phosphates
J. Organomet. Chem., **689**, 2745-2751 (2004) 2,042
32. * S. Olejniczak, M. Potrzebowski, L.A. Wozniak
Synthesis and NMR Structural Analysis of 2'-OMe-Uridin-3'-yl (3',5')-5'-O-(N-isobutyryl 2'-OMe Cytidine)-methanephosphonothioates
Eur. J. Org. Chem., 1958-1966 (2004) 2,227
33. * S. Olejniczak, M. Sobczak, M.J. Potrzebowski, M. Polak, J. Plavec, B. Nawrot
Assignment of Absolute Configuration at Phosphorus and Conformational Analysis of P-Chiral Diastereomers of Deoxyribonucleoside Methanephosphonamidates by Means of NMR Spectroscopy
Tetrahedron, **60**, 3979-3986 (2004) 2,641
34. E. Budzisz, M. Małecka, B. Nawrot
Synthesis and Structure of Highly Substituted Pyrazole Ligands and Their Complexes with Platinum(II) and Palladium(II) Metal Ions
Tetrahedron, **60** 1749-1759 (2004) 2,641
35. E. Budzisz, U. Krajewska, M. Rozalski, A. Szulawska, M. Czyż, B. Nawrot
Biological Evaluation of Novel Pt(II) and Pd(II) Complexes with Pyrazole-Containing Ligands
Eur. J. Pharmacol., **502**, 59-65 (2004) 2,352
36. E. Budzisz, B.K. Keppler, G. Giester, M. Wozniczka, A. Kufelnicki, B. Nawrot
Synthesis, Crystal Structure and Biological Characterization of a Novel Complex of Palladium (II) with Coumarin Derived Ligand
Eur. J. Inorg. Chem., **21**, 4412-4417 (2004) 2,482

37. M. R. Kurpiewski, L.E. Engler, L.A. Wozniak, A. Kobylańska, M. Koziolkiewicz, W. J. Stec, L. Jen-Jacobson
Mechanism of Coupling Between DNA Recognition Specificity and Catalysis in EcoR1 Endonuclease Structure, **12**, 1775-1788 (2004) 5,993
38. B. Nawrot, O. Michalak, E. DeClercq, W.J. Stec
Analogues of acyclic nucleosides derived from tris-(hydroxymethyl)phosphine oxide or bis-(hydroxymethyl)phosphinic acid coupled to DNA nucleobases
Antiviral Chem. Chemotherapy, **15**, 319-328 (2004)
39. K. Misiura
Synthesis of Potential Metabolites of (S)-(-)-Bromofosfamide
Pharmazie, **59**, 668-672 (2004) 0,696
40. K. Stec-Michalska, S. Antoszczyk, G. Klupinska, B. Nawrot
Loss of FHIT Expression in the Gastric Mucosa of Patients with Family History of Gastric Cancer and Helicobacter pylori Infection
World J. Gastroenterol., **11**, 17-21 (2005) 3,318
41. B. Nawrot, K. Sipa, M. Sierant, M. Maszewska, K. Taira, W. J. Stec
BACE-directed silencing efficiency of siRNA expressed under tRNAVal promoter
Annals Polish Chem. Soc., **3**, 625-628 (2004)
42. L. A. Wozniak, M. Janicka, M. Bukowiecka-Matusiak, W. J. Stec
P-Chiral Nonionic Analogues of Nucleic Acids-Tools in Molecular Biology and Potential Therapeutics
Annals Polish Chem. Soc., **3**, 656-659 (2004)
43. L. A. Wozniak, M. Bukowiecka-Matusiak, S. Mourgues, W. J. Stec
Synthesis and Stereochemistry of Dinucleoside (3',5')-phosphorothioates. Mechanism of Oximate Removal of the 2-chlorophenyl group
Annals Polish Chem. Soc., **3**, 640-643 (2004)
44. M. Góra, L. A. Wozniak, W. J. Stec
Synthesis of Dinucleoside (3',5')-phosphorothioates and Diastereomerically Pure Chimeric Oligonucleotides
Annals Polish Chem. Soc., **3**, 668-671 (2004)
45. T. Ganicz, U. Mizerska, M. Moszner, M. O'Brien, R. Perry, W.A. Stańczyk
The effectiveness of rhodium (I), (II) and (III) complexes as catalysts in hydrosilylation of model olefin and polyether with triethoxysilane and poly(methylsiloxane-co-methylsiloxane)
Appl. Cat. A.: General, **259**, 2004 (49-55) 2,825
46. S. Boileau, L. Bouteiller, A. Kowalewska
Polysiloxanes containing crosslinkable diacetylenic units in the main chain
Polym. Int., **53**, 2004 (191-197) 0,861
47. A. Grzelka, J. Chojnowski, M. Cypryk, W. Fortuniak, R.G. Taylor, P.C. Hupfield
Polysiloxanol Condensation and Disproportionation in the Presence of a Superacid
J. Organomet. Chem., **689**, 2004 (705-713) 2,042
48. Z. M. Michalska, Ł. Rogalski, K. Różga-Wijas, J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Ścibiorek
Synthesis and Catalytic Activity of the Transition Metal Complex Catalysts Supported on the Branched Functionalized Polysiloxanes Grafted on Silica
J. Mol. Catal. A Chemical, **208**, 2004 (187-194) 2,264
49. G. Sauvet, J. Chojnowski, K. Kaźmierski, N. Hurduc
Synthesis and characterization of some polysiloxanes with chloro-benzyl groups
Bull. Inst. Politechnic DIN IASI, **5**, 2003 (329-334)
50. T. Ganicz, W.A. Stańczyk
Synthesis of novel tri-podal mesogenic alkenes and side-chain polysiloxanes
J. Organomet. Chem., **689**, 2004 (2606-2613) 2,042
51. T. Ganicz
Linear and crosslinked silicon based liquid crystalline materials
SPIE, **5565**, 2004 (369-376)
52. M. Cypryk, J. Chojnowski, K. Kaźmierski, J. Kurjata
Mechanizm kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklosiloksanów w świetle nowych wyników 0,474

- Polimery, **49**(7-8), 491-497 (2004)
53. M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Kurjata
Tertiary Silyloxonium Ions in the Ring-Opening Polymerization (ROP) of Cyclosiloxanes – Cationic ROP of Octamethyltetrasiloxane-1,4-dioxane
ACS Polym. Prepr., **54**, 637-638 (2004)
 54. K. Kaźmierski, N. Hurduc, G. Sauvet, J. Chojnowski
Polysiloxanes with Chlorobenzyl Groups as Precursors of new Organic-Silicone Materials
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **42**, 1682-1689 (2004) 2,226
 55. A. Grzelka, J. Chojnowski, W. Fortuniak, R.G. Taylor, P.C. Hupfield
Kinetics of the Anionic Ring Opening Polymerization of Cyclosiloxanes Initiated with a Superbase
J. Inorg. Organomet. Polym., **14**, 85-99 (2004) 1,045
 56. J. Kurjata, J. Chojnowski, C.T. Yeoh, N.A.A. Rossi, S.J. Holder
Synthesis of Polydimethylsiloxane-block-Oligo(ethyleneglycol methacrylate)
Polymer, **45**, 6111-6121 (2004) 2,340
 57. A. Grzelka, J. Chojnowski, W. Fortuniak, R.G. Taylor, P.C. Hupfield
Kinetics of the Polymerization of Permethylcyclosiloxanes Initiated by Tetrakis(pentafluorophenyl)borate Protic Complex
J. Inorg. Organomet. Polym., **14**, 101-116 (2004) 1,045
 58. M. Cypryk
Mechanism of hydrolysis of polyfluorosilanes. Theoretical study
Ann. Pol. Chem. Soc., 423 (2004)
 59. S. Boussalem, A. Yassar, T. Basinska, B. Miksa, S. Słomkowski, A. Azioune, M. M. Chehimi
Synthesis, characterization and biomedical applications of functionalized polypyrrole-coated polystyrene latex particles
Polym. Adv. Technologies., **14**, 820-825 (2003) - praca nie wymieniona w ubiegłorocznym sprawozdaniu 0,982
 60. J. Buchenska, S. Słomkowski, J. Tazbir, E. Sobolewska
Antibacterial poly(ethylene terephthalate) yarn containing cephalosporin type antibiotic
Fibres and Textiles East Europe, **11**, 41-47 (2003)
(publikacja nie uwzględniona w sprawozdaniu za 2003 r.) 0,160
 - 61.* T. Basińska, S. Słomkowski, S. Kaźmierski, A. Dworak, M. M. Chehimi
Studies of the Surface Layer Structure and Properties of Poly(styrene/ α -t-butoxy- ω -polyglycidol)Microspheres by Carbon Nuclear Magnetic Resonance, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and the Adsorption of Human Serum Albumin and γ -Globulins.
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, **42**, 615-623 (2004) 2,226
 62. S. Bousalem, C. Mangeney, M. M. Chehimi, T. Basinska, B. Miksa, S. Słomkowski
Synthesis characterization and potential biomedical application of N-hydroxysuccinimidyl ester functionalised, polypyrrole-coated polystyrene latex particles.
Colloid and Polym Sci., **282**, 1301-1307 (2004) 1,232
 63. S. Bousalem, C. Mangeney, Y. Alcote, M.M. Chehimi, T. Basinska, S. Słomkowski
Immobilization of proteins onto novel, reactive polypyrrole-coated polystyrene latex particles
Colloids and Surfaces A, **249**, 91-94 (2004) 1,440
 64. E. Przerwa, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Deposition of poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinyl-benzyl-poliilglycidol) microspheres on mica plates crossing the liquid-air interface
Langmuir, **20**, 4684-4689 (2004) 3,098
 65. M. Gadzinowski, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Biodegradowalne podłoża do hodowli tkankowych o bimodalnym rozkładzie wielkości porów. Biodegradable scaffolds with bimodal pore size distribution.
Engineering of Biomaterials, **7**, 118-120 (2004)
 66. 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 Bioscience, **5**, 70-77 (2005) 2,439

67. S. Penczek, J. Pretula, K. Kaluzynski,
Simultaneous Introduction of Phosphonic and Carboxylic Acids Functions to Hydroxylated Macromolecules,
J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem., **42**, 432-443 (2004) 2,226
68. G. Łapienis, S. Penczek
Reaction of Oligoalcohols with Diepoxides: An easy, One Pot Way to Star-Shaped, Multibranched Polymers. II. Poly(ethylene oxide) Stars - Synthesis and Analysis by Size Exclusion Chromatography Triple-Detection Method
J. Polym Sci., Part A, Polymer Chemistry, **42**, 1576-1598, 2575-2576 (2004). 2,226
69. J. Baran, K. Kaluzynski, R. Szymanski, S. Penczek
Hydrolysis of poly(alkylene amidophosphate)s containing amino acid or peptide residues in the side groups. Kinetics and selectivity of hydrolysis
Biomacromolecules, **5**, 1841-1848 (2004) 2,824
70. R. Wódzki, K. Kałużyński, J. Pretula
Poly[poly(oxypropylene) phosphate] Macroionophores for Transport and Separation of Cations in a Hybrid: Cation-Exchange Polymer and Liquid Membrane System
J. Appl. Polym. Sci., **93**, 1436-1445 (2004) 1,017
71. M. Bednarek, P. Kubisa
Chain-growth limiting reactions in the cationic polymerization of 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane
J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem., **42**, 245-252 (2004) 2,226
72. M. Bednarek, P. Kubisa
Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry analysis of atom transfer radical polymerization macroinitiators derived from poly (3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane)
J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem., **42**, 608-614 (2004) 2,226
73. M. Basko, P. Kubisa
Properties of double-hydrophilic graft copolymers with a polyacetal backbone
J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem., **42**, 1189-1197 (2004) 2,226
74. T. Biedroń, M. Bednarek, P. Kubisa
Cationic polymerization of 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane in an ionic liquid
Macromol. Rapid Comm., **25**, 878-881 (2004) 3,236
75. T. Biedroń, P. Kubisa
Cationic polymerization of styrene in a neutral ionic liquid
J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem., **42**, 3230-3235 (2004) 2,226
76. M. Bednarek, P. Kubisa
Application of poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane) as macroinitiator for the synthesis of star polymers of ethylene oxide. Efficiency of initiation
Polimery, **49**, 719-723 (2004) 0,474
77. K. S. Kazanskii, G. V. Rakova, S.I. Kozlov, E.V. Stegno, G. Lapienis
Free-Radical Polymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers with Catalytic Chain Transfer in Aqueous Solutions
Vysokomol. Soedin., Ser. A, **46**, 390-404 (2004) (Polymer Science, Ser. A, **46**, 214-225 (2004)) 0,623
78. J. Libiszowski, A. Kowalski, T. Biela, A. Duda
Thermal Stability of Poly(L-Lactide) Prepared by Polymerization of L,L-Lactide with Sn(II) Based Initiators
Polimery, **49**, 690-697 (2004) 0,474
79. K. Majerska, A. Duda
Stereocontrolled Polymerization of Racemic Lactide: Combining Stereoelection and Chiral Ligand-Exchange Mechanism
J. Am. Chem. Soc., **126**, 1026-1027 (2004) 6,516
80. J. Libiszowski, A. Kowalski, R. Szymanski, A. Duda, J.-M. Raquez, Ph. Degée, Ph. Dubois
Monomer – Linear Macromolecules – Cyclic Oligomers Equilibria in the Polymerization of 1,4-Dioxan-2-one
Macromolecules, **37**, 52-59 (2004) 3,621

81. Z. Bartczak, V. Chiono, M. Pracella
Blends of Propylene-Ethylene and Propylene-1-Butene Random Copolymers: I. Morphology and Structure
Polymer, **45**, 7549-7561 (2004) 2,340
82. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska
Influence of compatibilizer type, polypropylene molecular weight and blending sequence on montmorillonite exfoliation in nanocomposites,
Polimery, **49**, 52-55 (2004) 0,474
83. M. Pluta
Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization
Polimer, **45**, 8239-8251 (2004) 2,340
84. E. Piorkowska, A. Pawlak, J.P.Chapel, R. Nowacki
Crystallization of polymers in temperature gradient
Int. J. Forming Processes, **7**, 195-208 (2004)
85. A. Pawlak, J. Morawiec, E. Piorkowska, A. Galeski
Nanokompozyty polipropylenu i polietylenu z glinkami typu montmorylonit
Polimery, **49**, 240-247 (2004) 0,474
86. L. Ślusarski, D. Bieliński, P. Głąb, A. Pawlak, J. Morawiec, A. Gałęski, E. Piorkowska
Nanokompozyty polimerowe- właściwości powierzchniowe i objętościowe.
Archiwum Nauki o Materiałach, **24**, 489-504 (2003)
(publikacja nie uwzględniona w sprawozdaniu za 2003 r.)
87. R. Nowacki, B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin
Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear
Polymer, **45**, 4877-4892 (2004) 2,340
88. K. Gadzinowska, E. Piorkowska
Spherulite nucleation density from thin sections of bulk samples
Polimery, **49**, 698-705 (2004) 0,474
89. Y. Jin, M. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, R. Nowacki, A. Galeski, E. Piorkowska
Structure of Polypropylene Crystallized in Confined Nanolayers
J. Polym. Sci, Part B, Polym. Phys., **42**, 3380-3396 (2004) 1,369
90. H. Yamochi, T. Haneda, A. Tracz, J. Ulanski, O. Drozdova, K. Yakushi, G. Saito
Humidity sensitive conductivity of (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ as a bulk property
Journal de Physique IV, **114**, 591-593, (2004) 0,319
91. J. Piris, W. Pisula, A. Tracz, T. Pakula, K. Mullen, J.M. Warman,
Thermal switching of the optical anisotropy of a macroscopically aligned film of a discotic liquid crystal
Liquid Crystals, **31**, 993-996 (2004) 1,158
92. Y. Takenaka, H. Miyaji, A. Hoshino, A. Tracz, J.K. Jeszka, I. Kucinska
Interface Structure of Epitaxial Polyethylene Crystal Grown on HOPG and MoS₂ Substrates
Macromolecules, **37**, 9667 (2004) 3,621
93. A. Mierczynska, J. Friedrich, H.-E. Maneck, G. Boiteux, J. K. Jeszka
Segregated network polymer/carbon nanotubes composites
Cent. Eur. J. Chem., **2**, 363-370 (2004)
94. P. Miśkiewicz, A. Rybak, J.Jung, I. Glowacki, A.Tracz, K.Mullen, J.Ulanski
Zorientowane warstwy materiałów dyskotycznych do zastosowań w tranzystorach polowych
Zeszyty Naukowe Akademii im. J. Długosza, **6/7**, 125-130 (2004)
95. J. Sielski, J.K. Jeszka, M. Kryszewski
Wpływ częściowego porządkowania pierścieni karbazolowych w PVK na ruchliwość unoszenia dziur
Zeszyty Naukowe Akademii im. J. Długosza, **6/7**, s. 23-26 (2004)
96. A. Tracz, D. Wostek-Wojciechowska, I. Kucinska, J.K. Jeszka
Wytwarzanie i właściwości monowarstw nanocząstek złota w warstwie powierzchniowej polimeru
Zeszyty Naukowe Akademii im. J. Długosza, **6/7**, 42-45 (2004)
97. D. Wostek-Wojciechowska, J.K. Jeszka, P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante

The solid-state synthesis of metal nanoparticles from organometallic precursors
Materials Science-Poland, **22**, 407-413 (2004)

98. A. Tracz, T. Pakula, J.K. Jeszka
Zone casting – a universal method of preparation of oriented anisotropic layers of organic materials
Materials Science-Poland, **22**, 627-632, (2004)
99. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, D. M. Bieliński, T. Aoki, Y. Hatanaka
Silicon carbonitride film by remote hydrogen-nitrogen plasma CVD from a tetramethyldisilazane source
J. Electrochem. Soc., **151** C723-C730 (2004) 2,361
100. B. Wendler, M. Jachowicz, Ł. Kaczmarek, A. Rylski, D. Bieliński, A. M. Wróbel
Investigation of magnetron deposited Si-based protective coatings on Si and steel substrates
Acta Metallurgica Slovaca, **10** (615-619) 2004
101. B. G. Wendler, M. Jachowicz, Ł. Kaczmarek, A. Rylski, D. Bieliński, A. M. Wróbel, K. Jakubowski
Si-based protective coatings on Si and steel substrates
Inżynieria Materiałowa, **140** 673-675 (2004)
102. A. M. Wróbel
Atomic hydrogen-induced chemical vapor deposition of hard silicon-carbon thin films from organosilicon single sources
Polish Academy of Sciences, Annual Report, 51-52 (2002)
(publikacja nie uwzględniona w sprawozdaniu za 2002 r.)
103. E. J. Tadeusiak, S. Olejniczak, W. Ciesielski
¹³C and ³¹P High Resolution Solid State NMR Studies of Cyclophosphamide and Its Analogues.
Heteroatom Chemistry, **15**, 388-394 (2004) 0,825
104. S. Olejniczak, M. J. Potrzebowski
Solid State NMR Studies and Density Functional Theory (DFT) Calculations of Conformers of Quercetin
Organic and Biomolecular Chemistry, **2**, 2315-2322 (2004) 1
105. M. Słabicki, M. J. Potrzebowski, G. Bujacz, S. Olejniczak, J. Olczak
Synthesis, X-ray and NMR studies of signaling tripeptide sequence (Tyr-D-Ala-Phe) of dermorphin and deltorphins I and II - comparative analysis in liquid and solid phase
Journal of Physical Chemistry, Part B, **108**, 2004 (4535-4545) 3,679
- 106.* J. Michalski, W. Dąbkowski
New chemistry and stereochemistry of tricoordinate phosphorus esters containing phosphorus fluorine bond
Comptes Rendus-Chimie, **7**, 2004 (901-907)
107. M. J. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym - nowe możliwości w badaniach strukturalnych biomolekuł.
Działalność Naukowa- Wybrane zagadnienia, wydawnictwo PAN, czerwiec, 2004

Publikacje "stażowe":

1. A. Chworos, I. Severcan, A. Y. Koyfman, P. Weinkam, E. Oroujev, H.G. Hansma, L. Jaeger
Building Programmable Jigsaw Puzzles with RNA
Science, **306**, 2068-2072 (2004) 29,781

Publikowane materiały pokonferencyjne (oprócz Abstraktów):

1. M. Piuta
Nanokompozyty polilaktyd/montmorillonit – wpływ starzenia i plastyfikacji
Materiały VI Konferencji Naukowo Technicznej "Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne", Wisła, 131-136 (2004)
2. A. Galeski, A. Pawlak
Mechanical Properties of Crystalline Polymers Deformed with and without Cavitation
e-polymers (Materiały konferencji IUPAC 2004, L-04066)
3. M. Pracella, D. Chionna, Z. Kulinski, E. Piorkowska

¹ Czasopismo znajduje się na „liście filadelfijskiej”, ale nie ma IF

Functionalization and Properties of Polymer Composites Containing Hemp Fibres, e-polymers (Materiały konferencji IUPAC 2004, L-3858)

4. A. Tracz, I. Kucinska, J. K. Jeszka
Thinning of polyethylene lamellae at the polymer/air interface upon annealing well below the melting temperature
e-polymers (Materiały konferencji IUPAC 2004: P4.2-77)
5. A. Mierczyńska, G. Boiteux, J. K. Jeszka
Conductive polyethylene/single walled carbon nanotubes composites
e-polymers (Materiały konferencji IUPAC 2004: P5.1-9)

Publikacje i referaty propagujące wiedzę:

1. S. Penczek
2 hasła do Encyklopedii PWN:
1) *Makrocząsteczki*
2) *Polimeryzacja*

d. Referaty wygłoszone na zaproszenie:

d.1. konferencje międzynarodowe:

1. M. Mikołajczyk
Acyclic and cyclic aminophosphonic acids: asymmetric synthesis mediated by chiral sulfinyl auxiliary
16th International Conference on Phosphorus Chemistry, Birmingham (W. Brytania), 4-9 lipca 2004
2. M. Mikołajczyk
Asymmetric cyclopropanation of chiral α -phosphorylvinyl sulfoxide: a new synthetic approach to constrained analogs of biologically active compounds
7th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry, Szanghaj (Chiny), 20-25 sierpnia 2004
3. J. Drabowicz
Some chiral and achiral low- and high-coordinated selenium and tellurium compounds: syntheses, structural determination and selected synthetic applications
IXth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-9), Bombay (Indie), 23-27 lutego 2004
4. G. Salamończyk
Reactivity inside a selenophosphate dendrimer
IXth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-9), Bombay (Indie), 23-27 lutego 2004
5. G. Salamończyk
Synthesis and application of phosphorus-based dendrimers
IV International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, Częstochowa, 26 listopada 2004
6. B. Nawrot
Catalytic Nucleic Acids as Inhibitors of Beta-Amyloid Peptide Secretion
XXIX FEBS Congress, Warszawa, 26 czerwca-1 lipca 2004
7. K. Misiura
Oxazaphosphorine Drugs. New Analogues and Metabolic Studies and New Therapeutic Approaches
World Conference on Magic Bullets, Norymberga (Niemcy), 9-11 września 2004
8. M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Kurjata
Tertiary Silyloxonium Ions in the Ring-opening Polymerization (ROP) Of Cyclosiloxanes - Cationic ROP of Octamethyltetrasiloxane-1,4-dioxane (²D₂)
227th ACS Meeting, Anaheim, USA 2004
9. A. Kowalewska, W. Stańczyk
Functionalized bulky silicon derivatives in materials chemistry
15th Summer School on Coordination Chemistry, Szklarska Poręba, 2004
10. S. Penczek, A. Duda, J. Libiszowski, J. Mosnacek
Copolymerizations at the Living Polymer-Monomer Equilibrium. The Case of (S,S)-Lactide

World Polymer Congress MACRO 2004, Paryż (Francja), 4-9 lipca 2004, Program, p.183

11. S. Penczek, J. Pretula, K. Kaluzynski
Models of Biomacromolecules and Other Useful Structures Based on the Poly(alkylene phosphate) Chains
IUPAC International Symposium on Biological Polyesters, Pekin (Chiny), 22-28 sierpnia 2004
12. S. Penczek, G. Lapienis
Star-Shaped Multihydroxy Macromolecules Containing Polyglycidol And Poly(Ethylene Oxide)
International Symposium on Branched Polymers for Performance, ACS, Division of Polymer Chemistry, Williamsburg, Virginia (USA), 22-26 maja 2004
13. S. Penczek
Poly(alkylene phosphates): from Models of Biomacromolecules to Liquid Membranes and Modification of Mineral Particles
Kargin's Polymer Symposium, Moskwa (Rosja), 26-31 stycznia 2004
14. S. Słomkowski, S. Sosnowski, M. Gadzinowski, I. Radomska-Galant, F. Ciardelli, C. deVita, A. Pucci
Biodegradable, external stimuli sensitive nanoparticles
International Symposium on Polymers in Dispersed Media; Colloids: from Preparation to Applications, Lyon (Francja), 4-8 kwietnia 2004, Abstract Book, 100-104
15. S. Słomkowski
Biomolecules - nanoparticles interactions: scientific aspects
EPF Workshop on Polymer nanoparticles in life sciences, Paryż (Francja), 24-25 maja 2004
16. S. Słomkowski
Preparation Methods for Polymer Nanoparticles
EUPOC2004, Organized, Polymer-based Structures in Water and Their Applications
Gargnano (Włochy), 30 maja-4 czerwca 2004
17. S. Słomkowski, M. Gadzinowski, S. Sosnowski, C. de Vita, A. Pucci, F. Ciardelli, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski
Biodegradable nano- and microparticles with controlled surface properties
World Polymer Congress MACRO 2004, Paryż (Francja), 4-9 lipca 2004
18. P. Kubisa, T. Biedroń
Selected Polymerization Processes in Ionic Liquids
World Polymer Congress MACRO 2004, Paryż (Francja), 4-9 lipca 2004
19. A. Duda
Thermodynamic and Kinetic Polymerizability of Cyclic Aliphatic Esters
The 8th World Conference on Biodegradable Polymers and Plastic, Seul (Korea), 1-4 czerwca 2004, Abstracts, p.17
20. A. Duda, S. Penczek
Progress in Polylactide Chemistry, Physics, and Technology
1st Workshop A*STAR-Central Europe, Singapur, 18-19 listopada 2004
21. Z. Bartczak
The effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of linear polyethylene,
11 International Conference 'Polymeric Materials: Properties, Processing, Modification and Application of Polymeric Materials, Halle (Niemcy), 28 września-02 października 2004
22. A. Galeski, A. Pawlak
Plastic deformation of crystalline polymers with and without cavitation,
9th Microsymposium "Crystallization Processes and Micromechanical Effects in Confined Polymer Systems", Wittenberg (Niemcy), 6-7 maja 2004
23. A. Galeski, A. Pawlak
Mechanical Properties of Crystalline Polymers Deformed with and without Cavitation, IUPAC Macro, Paryż (Francja), lipiec 2004
24. A. Galeski, A. Pawlak
Mechanical Properties of Crystalline Polymers Deformed with and without Cavitation
11 International Conference Polymeric Materials 2004 "Properties, Processing, Modification, Application of Polymeric Materials, Halle (Niemcy), 28 września-2 października 2004

25. A. Galeski, A. Pawlak
Mechanical properties of crystalline polymers deformed with and without cavitation
The Sixth International Conference on X-ray Investigation of Polymer Structure, XIPS 204, Bielsko Biała, 8-11 grudnia 2004, Bielsko Biała
26. E. Piorkowska, A. Galeski
Modelling of crystallizable polymer solidification: spatial limits, nonisothermal conditions, temperature gradient
3rd Conference Modelling in Polymer Chemistry and Physics, Rzeszów, 15-17 lipca 2004
27. M. J. Potrzebowski
Hydrogen Bonds, Hydrogen Bridges – New Advances in the Solid State NMR : Ampere XII NMR School in Zakopane
Zakopane, 6-11 czerwca 2004

e. Inne referaty:

e.1. konferencje międzynarodowe:

1. T. Gáti, A. Simon, J. Drabowicz, S. Moeller, H. Duddeck, G. Tóth
Adducts of the Chiral Rh₂[(R)-MTPA]₄ Reagent with Phosphine Chalcogenides and Spirochalcogenuranes. Nature of Binding and Ligand Exchange
Central European NMR Discussion Groups, 19th NMR Valtice, Valtice (Czechy), 19-21 kwietnia 2004
2. L. A. Wozniak, M. Janicka, M. Bukowiecka-Matusiak
S_p-Chirality at Phosphorus is Responsible for B-Like Structure of Hybride Duplexes of Stereoregular Chimeric Oligonucleotides with RNA
XIV International Conference on Phosphorus Chemistry, Birmingham (W. Brytania), 4-9 lipca 2004
3. A. J. Domb, G. Shustak, Z. Weiss, S. Słomkowski, M. Gadzinowski, D. Mandler
Electrochemical coating of metallic medical devices
E-MRS 2004 Fall Meeting, Warszawa, 6-10 września 2004, Book of Abstracts, 74
4. T. Basinska, S. Słomkowski, M. Chmiela, M. Wisniewska
Novel medical diagnostic test based on electrophoretic mobility of microspheres
E-MRS 2004 Fall Meeting, Warszawa, 6-10 września 2004, Book of Abstracts, 77
5. J. Libiszowski, K. Majerska, A. Kowalski, A. Duda
²⁷Al NMR Studies of Cyclic Esters Polymerization
World Polymer Congress MACRO 2004, Paryż (Francja), 4-9 lipca 2004, Program, p.41
6. A. Tracz
Preparation and Properties of reticulate doped polymer film
21st Century COE-Kyoto University Alliance for Chemistry "Fabrication of New Materials II", Faculty of Science Kyoto University, 12 lutego 2004
7. A. Tracz
Morphology and structure of polyethylene crystallized at the melt/substrate interface
Discussion Meeting COST-P12 Action, "GrowthControl" FST – Campus Université de Haute Alsace Mulhouse (Francja), 9-10 września 2004
8. P. Ulański, R. Czachowska-Biskup, K. Filipczak, A. Henke, J. Ignaczak, J. Janik, J.K. Jeszka, S. Kadlubowski M. Kolodziejczak, M. Kozicki, P. Kujawa, B. Rokita, J. Rosiak, T. Schmidt, P. Stasica, A. Wojtasz-Pająk
Radiation-Induced Intramolecular reactions in Polymer Solutions
Gordon Conference on Radiation Chemistry, Colby College, Waterville, ME (USA), 20-25 czerwca 2004,

e.2. konferencje krajowe

1. M. Wieczorek, A. Filipczak, E. Różycka-Sokołowska, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, S. Mason, M. Gulea, M. Hacel
Struktura krystaliczna i molekularna disulfidu bis-(orto-diizopropylfosforylo)fenolowego
46 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-25 czerwca 2004
2. J. Drabowicz, P. Łyżwa, A. Łopusiński, M. Sochacki, B. Dudziński
Wybrane struktury supramolekularne ze stereogenicznym heteroatomem
Chemia Supramolekularna, Kraków, 13 maja 2004

3. J. Drabowicz
Optycznie czynne połączenia z hyperwalentnym heteroatomem
Postępy w syntezie związków nieracemicznych, Szklarska Poręba, 14-16 października 2004
4. J. Drabowicz
Badania strukturalne i wybrane przemiany niektórych chiralnych i achiralnych połączeń heteroatomowych
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
5. P. Bałczewski, A. Szadowiak, T. Białas
Comprehensive studies on the intermolecular iodine atom transfer addition reaction initiated by AIBN
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
6. J. Michalski
Nowe aspekty reakcji Arbuzova
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
7. B. Nawrot
Krótkie inhibitorowe kwasy nukleinowe - leki nowej generacji
VII Sesja Prac Dyplomowych Środowiska Chemików Łódzkich, Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Łódź, 17 czerwca 2004 (referat plenarny)
8. B. Nawrot, K. Sipa, M. Sierant, M. Maszewska, W.J. Stec
siRNA - terapeutyczne narzędzia nowej generacji
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
9. L.A. Wozniak, M. Janicka, M. Bukowiecka-Matusiak, W.J. Stec
P-Chiral Nonionic Analogues of Nucleic Acids - Tools in Molecular Biology and Potential Therapeutics
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
10. B. Nawrot, M. Sobczak, M. Wójcik, M. Nowak, W.J. Stec
5'-C-Phosphonothymidine containing DNA analogues as molecular probes for characteristics of nucleic acid-cleaving enzymes
Modyfikowane Kwasy Nukleinowe, II Konferencja Naukowa poświęcona pamięci Profesora Bronisława Filipowicza, Łódź, 5-6 listopada 2004
11. P. Guga, B. Karwowski, D. Błaziak, M. Janicka, A. Okruszek, W.J. Stec
Stereozależne zróżnicowanie składu produktów katalizowanej za pomocą DBU cyklizacji/oligomeryzacji S_P i R_P -3'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksatiafosfolanu) 5'-OH- N^{Bz} -deoksytydyny
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-21 listopada 2004
12. B. Nawrot
Syntetyczne kwasy nukleinowe jako inhibitory ekspresji genów
Studium Medycyny Molekularnej, VI szkoła Zimowa, Warszawa, 30 listopada 2004
13. S. Słomkowski, S. Sosnowski, M. Gadzinowski, W. Jakubowski, I. Radomska-Galant
Biodegradowalne nano- i mikrosfery polimerowe - metody otrzymywania i właściwości
Zjazd PTChem i STPCh, Wrocław, 12-17 września 2004, Materiały Zjazdowe, str 892
14. M. Gadzinowski, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Biodegradowalne mikrocząstki - materiał na rusztowania do hodowli komórkowych
Konferencja Naukowa: Nowe Materiały i Technologie dla Inżynierii Tkankowej, Rożtoka, 3-6 czerwca 2004
15. S. Penczek
Catalysis in Polymerization of Cyclic Esters
XXXVI Ogólnopolskie Kolokwium nt. Katalizy, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków, 17-19 marca 2004
16. A. Duda, M. Florczak, J. Libiszowski, S. Penczek
Polilaktyd – Kopolimeryzacja w Stanie Równowagi
XLVII Zjazd Naukowy PTChem, Wrocław, 12-17 września 2004, Materiały, Tom III, str. 891
17. A. Galeski, M. Pluta, E. Piórkowska, Z.Kuliński
Poprawa właściwości użytkowych polilaktydu poprzez modyfikacje fizyczne
Zjazd PTChem., PBZ Materiały Polimerowe z Odnawialnych Surowców, Wrocław, 14 września 2004
18. M. Pluta
Nanokompozyty polilaktyd/montmorillonit – wpływ starzenia i plastyfikacji
VI Konferencja Naukowo Techniczna, Kompozyty Konstrukcyjne, Wisła, 28-30 września 2004

19. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak
Cienkowarstwowe materiały amorficznego węglazotku krzemu z pierścieniami cyklodisilazanowymi
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Plazmy, Słok k/Bełchatowa, 16-19 czerwca 2004
20. M. J. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym – nowe możliwości w badaniach strukturalnych
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, 18-20 listopada 2004

f. Komunikaty:

f.1. Konferencje międzynarodowe

1. J. Drabowicz, J.C. Martin
Reactions of orthometallated perfluorocumyl alkoxides with sulfinyl derivatives: synthetic and mechanistic aspects
21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-XXI), Madryt (Hiszpania), 4-9 lipca 2004
2. J. Drabowicz, J. Łuczak, M. Mikołajczyk
The first successful attempts to prepare optically active trifluoromethyl phenyl sulfoxide
14th European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznań, 11-16 lipca 2004
3. I. Abrunhosa, J. Drabowicz, G. Grach, M. Gulea, M. Hamel, S. Masson, M. Mikołajczyk, M. Vazeux
New chiral, ortho-P,S-difunctionalized aromatic compounds
21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-XXI), Madryt (Hiszpania), 04-09 lipca 2004
4. W. H. Midura, J. A. Krysiak
Asymmetric cyclopropanation of optically active vinyl sulfoxides; a new synthetic approach to biologically active compounds
21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-XXI), Madryt (Hiszpania), 04-09 lipca 2004
5. Z. Bartczak, E. Lezak
Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylene and polyethylene-based copolymers on high plane-strain compression
The 6th International Conference on X-ray Investigations of Polymer Structure, XIPS'2004, Ustroń, 8-10 grudnia 2004
6. N. P. Krasnikova, A. Pawlak, J. Morawiec, A. Galeski, E. Piorkowska
Influence of compatibilizer type and rheology in melt on montmorillonite exfoliation and properties of nanocomposites with polypropylene,
22 Simpozium po Reologii, Valdai (Rosja), 21-26 czerwca 2004
7. A. Pawlak, R. Nowacki, B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M.Haudin
Shear induced spherulitic nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite,
9th Microsymposium "Crystallization Processes and Micromechanical Effects in Confined Polymer Systems", Wittenberg (Niemcy), 6-7 maja 2004
8. A. Galeski, J. Morawiec, A. Pawlak, E. Piorkowska
Preparation and properties of compatibilized LDPE/MMT nanocomposites,
COST P12 "Structuring of Polymers", First Workshop, Neapol (Włochy), 27-30 października 2004
9. Y. Jin, M. A. Rogunova, A. Hiltner, E. Baer, R. Nowacki, A. Galeski, E. Piorkowska
Structure of polypropylene crystallized in confined nanolayers
The 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA (USA), 22-26 sierpnia 2004
10. B. Poon, M. Rogunova, S.P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, A. Galeski, E. Piorkowska
Structure and properties of homogeneous copolymer of propylene and 1-hexene
The 6th International Conference on X-ray Investigations of Polymer Structure XIPS 2004, Bielsko-Biala, 8-11 grudnia 2004
11. R. Masirek, T. Bernal-Lara, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, A. Galeski
X-ray studies of multilayered HDPE/PS systems.
The 6th International Conference on X-ray Investigations of Polymer Structure XIPS 2004, Bielsko-Biala, 8-11 grudnia 2004

12. M. Pracella, D. Chionna, Z. Kulinski, E. Piorkowska
Crystallization behaviour of polymer composites based on natural fibers
COST P12 "Structuring of Polymers", First Workshop, Capo Miseno, Bacoli (Neapol, Włochy), 27-30 października 2004
13. Y. Takenaka, A.Hoshino, Y.Miyamoto, A.Tracz, J.Jeszka, I Kucinska
Epitaxial Growth of Polyethylene on Graphite (II).
The 53rd Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Kobe (Japonia), 25-27 maja 2004
14. A. Tracz, T. Haneda, H. Yamochi, G. Saito
Unusual influence of humidity on structure and electrical properties of microcrystals of bromine salt of bis-(ethylenedioxy)tetrathiafulvalene
New Concepts and Materials For Molecular Electronics and Nanotechnology (CMME '04)". Poznań-Puszczykowo, 11-15 września 2004
15. M. Kryszewski and J.K. Jeszka,
Conductive Polymer Composites Based on Organic Metals and Carbon Nanotubes
„Polymers and Composites for Microelectronics and Robotics”, Great Mazurian Lakes, Polska, 10-13 maja 2004
16. A.Tracz, I.Kucinska, J.K.Jeszka
Evidences of polyethylene crystallization by lamellar thickening growth at polymer melt/atomically flat substrate interface, under normal pressure
Structuring of Polymers” COST P12 First Workshop, Neapol (Bacoli), Włochy, 27-30 października 2004
17. J. K.Jeszka, T. Pakula
Monte Carlo simulation of polymer melts flow: Effect of chain length and confined space
3rd Conference “Modelling in Polymer Chemistry and Physics”, Rzeszów, 15-17 lipca 2004
18. J. K. Jeszka, S. Kadlubowski, P. Ulanski
Monte Carlo simulations of nanogels formation by intramolecular recombination of radicals on polymer chain: nonlinear kinetics controlled by chain dynamics.
3rd Conference “Modelling in Polymer Chemistry and Physics”, Rzeszów, 15-17 lipca 2004
19. B. Wendler, M. Jachowicz, Ł. Kaczmarek, A. Rylski, D. Bieliński, A. M. Wróbel
Investigation of magnetron deposited Si-based protective coatings on Si and steel substrates
12th International Symposium on Metallography, Poprad, 28-30 kwietnia 2004
20. B. G. Wendler, M. Jachowicz, Ł. Kaczmarek, A. Rylski, D. Bieliński, A. M. Wróbel, K. Jakubowski
Si-based protective coatings on Si and steel substrates
XVIIth Physical Metallurgy and Materials Science Conference: Advanced Materials & Technologies, Łódź, 20-24 czerwca 2004

f.2. Konferencje krajowe

1. M. Mikołajczyk, W.H. Midura, J.A. Krysiak, M. Cypryk, M.W. Wieczorek
Asymetryczne cyklopropanowanie optycznie czynnych sulfotlenków α -fosforylowinylowych; model stanu przejściowego
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
2. J. Drabowicz, A. Łopusiński, P. Łyżwa, M.Mikołajczyk
Amidy i N-alkilidenoamidy optycznie czynnych kwasów t-butylofenylofosfinowego i di-(1R,2S,5R)mentylofosforowego: syntezy i wykorzystanie w syntezie asymetrycznej
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
3. M. Albrycht, J. Drabowicz, P. Kiełbasiński, A. Łopusiński, B. Bujnicki, M. Mikołajczyk
Chiralne struktury heteroatomowe jako potencjalne katalizatory w reakcji asymetrycznej addycji odczynników cynkoorganicznych do ugrupowania karbonylowego
II Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem „Postępy w syntezie związków nieracemicznych”; Szklarska Poręba, Abstrakt K-9, 14-16 października 2004
4. P. Balczewski, A. Szadowiak, T. Białas, M. Mikołajczyk
Wolnorodnikowe reakcje w chemii fosfonianów: reakcja z przeniesieniem atomu jodu
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
5. A. Szadowiak
Wolnorodnikowe reakcje addycji z przeniesieniem atomu jodu: nowa metoda syntezy alkilofosfonianów, ustalenie mechanizmu, zastosowanie
IV Seminarium Doktorantów Łódzkich Placówek Naukowych, Łódź, 20 kwietnia 2004

6. K. Sipa, M. Sierant, B. Nawrot
Zastosowanie zjawiska interferencji RNA (RNAi) do wyciszenia ekspresji genu białka BACE Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Puławy, 14-16 kwietnia 2004
7. M. Koziolkiewicz, M. Wójcik, M. Cieślak, A. Owczarek, J. Baraniak, M. Sut, W.J. Stec
Nukleotydowa pirofosfataza/fosfodiesteraza jako enzym degradujący tiofosforanowe i amidofosforanowe analogi mono- i oligonukleotydów
II Konferencja Naukowa „Modyfikowane Kwasy Nukleinowe” poświęcona pamięci Profesora Bronisława Filipowicza, Łódź, 5-6 listopada 2004
8. M. Koziolkiewicz, A. Owczarek, J. Baraniak, M. Sut, W.J. Stec
Identyfikacja enzymu odpowiedzialnego za degradację amidofosforanowych analogów nukleotydów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-21 listopada 2004
9. B. Nawrot, O. Michalak, E. DeClercq, W.J. Stec
Analogi acyklicznych nukleotydów – pochodne tlenku tris-(hydroksymetylo)fosfiny i kwasu bis-(hydroksymetylo)fosfinowego
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-21 listopada 2004
10. A. Kowalewska
Sięciowanie alkoksyloksanów za pomocą "superkwasów" generowanych UV
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 2004
11. A. Kowalewska
Zastosowanie rozbudowanych sterycznie związków krzemu w chemii
VI Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych - Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 2004
12. A. Tracz, I. Kucinska, J.K. Jeszka, Y. Takenaka, A. Hoshino, Y. Miyamoto, H. Myjaji
Morfologia i Struktura Polietyleny Krystalizowanego w Kontakcie z Atomowo Gładką Powierzchnią Ciała Stałego
XIV Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne", Złoty Potok, 21-25 września 2002
13. A. Tracz, D. Wostek-Wojciechowska, J.K. Jeszka
Otrzymywanie i właściwości monowarstw nanocząstek złota w warstwie powierzchniowej polimeru
XIV Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne", Złoty Potok, 21-25 września 2002
14. I. Błaszczuk-Łęzak, A. M. Wróbel
Cienkowarstwowe materiały węglazotku krzemu wytwarzane z (dimetyloamino)dimetylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Plazmy, Słok k/Belchatowa, 16-19 czerwca 2004
15. M. J. Potrzebowski, W. Ciesielski, J. Gajda, J. Heliński, P. Napora, A. Bujacz, G. Bujacz
Mechanizm przemiany fazowej niesymetrycznego ditiopirofosforanu w ciele stałym – dowody NMR i X-ray
38 Ogólnopolskie Seminarium Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, Kraków, 1-2 grudnia 2004
16. M. J. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym i rentgenografia jako komplementarne metody badań strukturalnych
Ogólnopolskie spotkanie użytkowników spektrometrów firmy Bruker, Poznań, 5-6 października 2004

g. Postery:

g.1. Konferencje międzynarodowe:

1. A. Petrovic, P.L. Polavarapu, J. Drabowicz, V. Zhang, O.J. McConnell, H. Duddeck
Absolute configuration of C₂-symmetric spiro-selenurane: 3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi[3H,2,1]-benzoxaselenole
16th International Conference on Circular Dichroism; Nowy Jork, 2004
2. J. Drabowicz, M.J. Potrzebowski, W. Nakanishi, S. Hayashi, A. Furuta
First optically active selenoxide stabilized by intramolecular interaction with a selenyl group
VII IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry, Szanghai (Chiny), 20-25 sierpnia 2004
3. J. Drabowicz, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, N.V. Kondratenko, L.M. Yagupolski
Attempts to obtain optically active trifluoromethyl aryl sulfoxides via resolution of the racemates
21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-XXI), Madryt (Hiszpania), 4-9 lipca 2004

4. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Mikołajczyk
Lipase-catalyzed kinetic resolution of hydroxyalkylsulfones
7th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-7), Szanghai (Chiny), 20-25 sierpnia 2004
5. M. Gulea, P. Kielbasiński, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk, S. Masson
Asymmetric synthesis of α -sulfinylphosphonates in the thiolane series
21st International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-XXI); Abstract P53-MO, Madryt (Hiszpania), 4-9 lipca 2004
6. L.A. Wozniak, M. Janicka, M. Bukowiecka-Matusiak
S_p-Chirality at Phosphorus Is Responsible for B-Like Structure of Hybride Duplexes of Stereoregular Chimeric Oligonucleotides with RNA
Gordon's Research Conferences, Nucleic Acids, Salve Regina University, Newport (USA), 4-8 czerwiec 2004
7. P. Guga, M. Boczkowska, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Nawrot, S. Antoszczyk, W.J. Stec
Homopurine [All-R_p-PS]-DNA Dodecamers "Arrest" Complementary mRNA into Thermally Stable Triplexes
VII International Symposium of Bioorganic Chemistry, Sheffield (W. Brytania), 27-30 czerwca 2004
8. M. Wóciak, M. Cieślak, M. Koziolkiewicz, J. Goding, W.J. Stec
Nucleotide pyrophosphatase/phosphodiesterase 1 (NPP1) is responsible for hydrolysis of phosphorothioate oligonucleotides
XXIX FEBS Congress, Warszawa, 26 czerwca-1 lipca 2004
9. K. Solecka, K. Olszak, G. Keith, B. Nawrot, E. Kuligowska, A. Przykorska
Plant chloroplasts have their own 5'-flap endonuclease
XXIX FEBS Congress, Warszawa, 26 czerwca-1 lipca 2004
10. L. A. Wozniak, M. Gora, Z. Kaminski, W.J. Stec
N-Methyl-N-(4,6-Dimethoxy-1,3,5-Triazin-2-yl)-Morpholine Chlorides as O-Arylating Activators for Methanephosphonothioic Acids.
XIV International Conference on Phosphorus Chemistry, Birmingham (W. Brytania), 4-9 lipca 2004
11. K. Stec-Michalska, S. Antoszczyk, J. Chojnacki, B. Nawrot
Loss of the fragile histidine triad protein expression in the gastric mucosa of patients with dyspepsia and with positive Helicobacter pylori
12 United European Gastroenterology Week, Praga (Czechy), 25-29 września 2004
12. C. Padie, K. Sipa, C.O. Turrin, M. Maszewska, B. Nawrot, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral
Hydrosoluble Polycationic Dendrimers
14^{ème} Journée Chimie Sud-Ouest, Université Paul Sabatier, Toulouse (Francja), 26 listopada 2004
13. A. Kowalewska, W. Stańczyk
UV initiated condensation of alkoxysiloxanes
World Polymer Congress MACRO, Paryż, 4-9 lipca 2004
14. T. Ganicz, W.A. Stańczyk, J. Chojnowski, W. Fortuniak, T. Pakuła
Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes
World Polymer Congress MACRO, Paryż, 4-9 lipca 2004
15. E. Przerwa, S. Słomkowski
Kinetics of Exchange Between Adsorbed Microspheres and Microspheres in Suspension
International Symposium, Non equilibrium Colloidal Phenomena, Kraków, 18-22 maja 2004, (Book of Abstracts)
16. S. Sosnowski, M. Gadzinowski, S. Słomkowski
Biodegradable scaffolds with bimodal pore size distribution
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004
17. T. Basinska, S. Słomkowski, M. Wisniewska, M. Chmiela
Diagnostic test based on electrophoretic mobility of microspheres
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004
18. M. Gadzinowski, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Polyester Particles obtained by dialysis - new material for cell cultures
E-MRS 2004 Fall Meeting, Warszawa, 6-10 września 2004, Book of Abstracts, 70
19. K. Kaluzynski, J. Pretula
Interaction of Dihydrophilic Block Copolymers (with Ionic and Nonionic Blocks) with CaCO₃

World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9.07.2004

20. J. Pretula, K. Kaluzynski,
Crystallization of CaCO₃ in the Presence of Copolymers with Blocks Containing Esters of H₃PO₄
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004
21. M. Bednarek, P. Kubisa
The role of hydroxyl groups in the cationic polymerization of 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004
22. M. Bednarek
Activated monomer mechanism in the synthesis of reactive polymers obtained by cationic polymerization of cyclic ethers
1st Workshop A*STAR-Central Europe Workshop, Singapur, 18-19 listopada 2004
23. M. Świątkowski, R. Wódzki, G. Łapienis, J. Pretula, K. Kałużyński
From Simple Linear Macroionophores to Star-Shaped Polymers as Ionic Carriers in the Multimembrane Hybrid System
XIXth International Symposium on Physico-Chemical Methods of the Mixtures Separation, ARS Separatoria – Złoty Potok, 10-13 czerwca 2004
24. G. Lapienis
Synthesis of Multibranch Star-Shaped Macromolecules Containing Polyglycidol and Poly(ethylene oxide) Arms
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004
25. J. Libiszowski, A. Kowalski, T. Biela, A. Duda
Kinetics of cyclic ester polymerization initiated with tin octoate/primary amine system. Synthesis of the star-shaped polyesters on the polypropyleneimine dendrimer core
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004, Program, p.75
26. T. Biela
Determination of the Number of Arms in Model Star-shaped Poly(L-lactide)s and Poly(ε-caprolactone)s Directly by Means of Size Exclusion Chromatography-Multi Angle Laser Light Scattering
World Polymer Congress, Macro 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004, Program, p.104
27. A. Kowalski, T. Biela, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek
Controlled Synthesis of Linear and Star-shaped Polylactides
1st Workshop A*STAR-Central Europe, Singapur, 18-19 listopada 2004
28. Z. Bartczak, E. Lezak,
Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and polyethylene-based copolymers on high plane-strain compression
9th Microsymposium "Crystallization processes and micromechanical effects in confined polymer systems", Lutherstadt Wittenberg (Niemcy), 6-7 maja 2004
29. M. Pracella, V. Chiono, Z. Bartczak
Blends of propylene copolymers: morphology, structure and crystallization behavior
COST P12 'Structuring of Polymers' First Workshop, Capo Miseno (Włochy), 27-30 października 2004
30. E. Lezak, Z. Bartczak
Experimental study of formation of b and g phase isotactic polypropylene and their estimation by wide-angle X-ray scattering
The 6th Int. Conference on X-Ray Investigation of Polymer Structure, XIPS' 2004, Ustroń, 8-10 grudnia 2004
31. A. Pawlak, A. Galeski
Mechanical properties of crystalline polymers deformed with and without cavitation
COST P12 "Structuring of Polymers", First Workshop, Neapol (Włochy), 27-30 października 2004
32. M. Pracella, D.Chionna, Z. Kulinski, E. Piorkowska,
Functionalization and Properties of Polymer Composites Containing Hemp Fibres,
40th IUPAC International Symposium on Macromolecules, World Polymer Congress, MACRO 2004, Paryż, 4-9 lipca 2004
33. R. Masirek, T. Bernal-Lara, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, A.Galeski
X-ray studies of multilayered HDPE/PS systems,
11 International Conference, Polymeric Materials 2004: Properties, Processing, Modification, Application of Polymeric Materials, Halle/Saale (Niemcy), 29 września – 01 października 2004

34. A. Tracz, I. Kucinska, J. K. Jeszka
Thinning of polyethylene lamellae at the polymer/air interface upon annealing well below the melting temperature
MACRO 2004 - 40th IUPAC World Polymer Congress, Paryż (Francja), 4-9 lipca 2004, P4.2-77
35. A. Mierczyńska, G. Boiteux, J. K. Jeszka
Conductive polyethylene/single walled carbon nanotubes composites
MACRO 2004 - 40th IUPAC World Polymer Congress, Paryż, Francja, 4-9 lipca 2004, P5.1-9
36. A. Tracz, T. Pakula, J. K. Jeszka
Zone casting - a universal method of preparation of oriented anisotropic layers of organic materials
New Concepts and Materials For Molecular Electronics And Nanotechnology (CMME '04). Poznań-Puszczykowo, 11-15 września 2004
37. D. Wostek-Wojciechowska, J. K. Jeszka, P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante
The solid-state synthesis of metal nanoparticles from organometallic precursors.
New Concepts and Materials For Molecular Electronics And Nanotechnology (CMME '04). Poznań-Puszczykowo, 11-15 września 2004
38. A. Mierczyńska, J.K. Jeszka,
Segregated Network Conductive Composites with Organic Metals and Carbon Nanotubes.
New Concepts and Materials For Molecular Electronics And Nanotechnology (CMME '04)". Poznań-Puszczykowo, 11-15 września 2004
39. I. Błaszczak-Łęzak, A. M. Wróbel
Silicon carbonitride films produced by remote hydrogen microwave plasma CVD using a tetramethyldisilazane precursor
Centre of Excellence NANODIAM, II Summer School: „Biomedical Applications of Carbon Surfaces”, Wysowa, 21-25 września 2004
40. W. Dąbkowski, I. Tworowska
Application of Ruppert Reagent in the Synthesis of Phosphorus Compounds Containing the P-CF₃ Group
XIVth European Symposium on Fluorine Chemistry, Poznań, 11-16 lipca 2004

g.2. Konferencje krajowe

1. A. Jeziorna, B. Krawiecka
Stereokontrolowane syntezy polifunkcyjnych związków heteroorganicznych w oparciu o substancje pochodzące od aminokwasów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
2. A. Jeziorna, B. Krawiecka
Chiralne kwasy aminohydroksyalkanosulfonowe i tiosulfonowe
VII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Organicznej PTChem, Listopad 25, 2004, Łódź
3. M.W. Wieczorek, A.D. Filipczak, W.R. Majzner, A. Łopusiński, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk
Struktura krystaliczna i molekularna amidów kwasu t-butylofenylofosfinowego
46 Konserwatorium Krystalograficzne; A21, str. 60-61, Wrocław, 24-25 czerwca 2004
4. T. Girek, E. Różycka-Sokołowska, B. Marciniak, V. Pavlyuk, J. Drabowicz
Synthesis of 4,6-Dialkyl- and Diaryl-1,2,3-Triazinones via Symmetrically Substituted Cyclopropenones
VII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Organicznej PTChem, Łódź, 25 listopada 2004
5. M. Koprowski, E. Krawczyk, A. Skowrońska, J. Łuczak
Asymetryczna epoksydacja enolofosforanów – enancjoselektywna synteza α-hydroksyketonów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Organicznej PTChem, Łódź, 25 listopada 2004
6. M. Albrycht, P. Kielbasiński, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, T. Matsuda, K. Nakamura
Nadkrytyczny CO₂ jako środowisko reakcji enzymatycznego kinetycznego rozdziału P-chiralnych hydroksymetanofosfonianów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
7. A. Maciaszek, P. Guga, W.J. Stec
Zastosowanie metody oksatiafosforanowej do syntezy selenofosforanowych analogów DNA.
IV Seminarium Doktorantów Łódzkich Placówek Chemicznych, Łódź, 20 kwietnia 2004
8. K. Stec-Michalska, S. Antoszczyk, G. Klupińska, B. Nawrot
Utrata ekspresji genu białka FHIt u osób z rodzinnym występowaniem raka żołądka i infekcją H. Pylori
XI Kongres Polskiego Towarzystwa Gastroenterologii, Warszawa, 4-6 czerwca 2004

9. L. A. Wozniak, M. Bukowiecka-Matusiak, S. Mourgues, W.J. Stec
Synthesis and Stereochemistry of Dinucleoside (3', 5')-phosphorothioates. Mechanism of Oximate Removal of the 2-chlorophenyl group
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
10. K. Cieślińska, B. Nawrot, T. Chojnacki, W.J. Stec
Synteza tiofosforanów poliprenoli z wykorzystaniem metody oksatiafosforanowej
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
11. M. Góra, L.A. Wozniak, W.J. Stec
Synthesis of Dinucleoside (3',5')-phosphorothioates and Diastereomerically Pure Chimeric Oligonucleotides
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław, 12-17 września 2004
12. K. Sipa, B. Nawrot
Model do badań in vitro wpływu modyfikacji chemicznych cząsteczek siRNA na indukcję zjawiska interferencji RNA (RNAi)
II Konferencja Naukowa „Modyfikowane Kwasy Nukleinowe” poświęcona pamięci Profesora Bronisława Filipowicza, Łódź, 5-6 listopada 2004
13. B. Nawrot, K. Widera, K. Cieślińska, W.J. Stec
Aktywność deoksyrybozemu 10-23 zawierającego w domenie katalitycznej stereozdefiniowane wiązania tiofosforanowe
II Konferencja Naukowa „Modyfikowane Kwasy Nukleinowe” poświęcona pamięci Profesora Bronisława Filipowicza, Łódź, 5-6 listopada 2004
14. K. Misiura, D. Szymanowicz, W. J. Stec
Nowa Metoda Syntezy α -Tiotrifosforanów oraz Trifosforanów Nukleozydów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
15. J. Baraniak, R. Kaczmarek, E. Wasilewska, D. Korczyński, W.J. Stec
Synteza oxatiafosforanowych pochodnych amidów
VII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 18-20 listopada 2004
16. K. Różga-Wijas, J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Ścibiorek
Hybrydy siloksanowo-krzemianowe otrzymane z nowych oligomerów metodą zol-żel
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław 12-17 września 2004, Materiały Zjazdowe, t. III, str.993, S13-PO57
17. A. Grzelka, J. Chojnowski, W. Fortuniak, K. Różga-Wijas, M. Ścibiorek
Synteza siloksanowych polielektrolitów o dendrytycznej strukturze
XLVII Zjazd PTChem i SITPChem, Wrocław 12-17 września 2004, Materiały Zjazdowe, t. III, str.958, S13-PO22
18. M. Cypryk
Wpływ efektów elektronowych na reaktywność polifluoro- i polichlorosilanów
Zjazd PTChem, Wrocław 2004, Materiały Zjazdowe t. 1, str. 439
19. M. Gadzinowski, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Biodegradowalne podłoża do hodowli tkankowych o bimodalnym rozkładzie porów
Biomateriały 2004, Ryto, 10-13 października 2004
20. P. Miskiewicz, A. Rybak, J. Jung, I. Glowacki, A. Tracz, K. Müllen, J. Ulanski
Zorientowane warstwy materiałów dyskotycznych do zastosowań w tranzystorach polowych
XIV Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne", Złoty Potok, 21-25 września 2002
21. A. Tracz, I. Kucinska, J.K. Jeszka
Zmiany morfologiczne fazy krystalicznej polietylenu pod wpływem wygrzewania poniżej temperatury topnienia
XIV Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne", Złoty Potok, 21-25 września 2002
22. J. Sielski, J.K. Jeszka, M. Kryszewski
Wpływ częściowego porządkowania pierścieni karbazolowych w PVK na ruchliwość unoszenia dziur
XIV Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne", Złoty Potok, 21-25 września 2002
23. A. Mierczyńska, J. K. Jeszka
Kompozyty przewodzące z nanorurkami węglowymi jako fazą przewodzącą
XIV Ogólnopolska Konferencja "Kryształy Molekularne", Złoty Potok, 21-25 września 2002

24. A. Ożarek, Ł. Kazimierczak, W. Dąbkowski, J. Michalski
Chemoselective phosphitylation of N-unprotected nucleosides.
VII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 25 listopada 2004