

CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH PAN

SPRAWOZDANIE
Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ

w roku **2006**

Materiały
na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM PAN
w dniu **19 marca 2007**

Łódź, luty 2007

SPIS TREŚCI

Struktura CBMiM PAN.....	ii
Rada Naukowa CBMiM PAN (kadencja 2003-2006).....	iii
(kadencja 2007-2010).....	iv
Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2006 r.	v
Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2006 roku.....	vi
Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2006 roku).....	vii
Międzynarodowy Komitet Doradczy (International Advisory Board).....	viii
DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA	
Wstęp.....	1
Finansowe podstawy działania CBMiM PAN.....	1
Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej.....	1
Działalność naukowa.....	1
Sieci naukowe.....	3
Rozwój kadry naukowej.....	4
Działalność dydaktyczna.....	4
Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów.....	4
Biblioteka.....	5
Nagrody i wyróżnienia.....	5
Sprawozdania z działalności naukowej.....	7
Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej.....	7
Zakład Chemii Heteroorganicznej.....	8
Zakład Chemii Bioorganicznej.....	10
Zakład Chemii Polimerów.....	13
Zakład Fizyki Polimerów.....	15
Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych.....	18
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych.....	21
REALIZACJA GRANTÓW	
Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych.....	25
Granty MNiSW.....	27
Inne granty i zlecenia.....	42
SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ	
Wymiana osobowa.....	47
SPIS PUBLIKACJI REFERATÓW I KOMUNIKATÓW	
Spis publikacji wydrukowanych w 2006 r.....	51
a. Monografie, syntezy, podręczniki.....	51
b. Artykuły przeglądowe.....	51
c. Artykuły naukowe.....	52
d. Referaty.....	59
d.1. Referaty –konferencje międzynarodowe.....	59
d.2. Referaty-konferencje krajowe.....	61
d.3. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną.....	62
d.4. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych.....	63
e. Komunikaty.....	63
e.1. konferencje międzynarodowe.....	63
e.2. konferencje krajowe.....	64
f. Postery.....	65
f.1. konferencje międzynarodowe.....	65
f.2. konferencje krajowe.....	67
Spis publikacji przyjętych do druku w 2006 r.....	70
a. Monografie, syntezy podręczniki.....	70
b. Artykuły przeglądowe.....	70
c. Artykuły naukowe.....	71
PLAN ZADANIOWY w części zadań badawczych przewidzianych do finansowania lub dofinansowania z budżetu w roku 2007.....	75
ZAŁ 1. Wykaz placówek z grupy N5 „Nauki chemiczne”.....	77
ZAŁ 2. SESJA SPRAWOZDAWCZA – program.....	78

Struktura CBMiM PAN

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

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

W skład CBMiM wchodzi następujące zakłady i pracownie:

Zakład Chemii Heteroorganicznej (prof. dr hab. Marian Mikołajczyk)
Zakład Chemii Bioorganicznej (prof. dr hab. Wojciech Jacek Stec)
Samodzielna Pracownia Polimerów Heteroorganicznych (prof. dr hab. Julian Chojnowski)-do 1.VIII.2006
Zakład Chemii Polimerów (prof. dr hab. Przemysław Kubisa)
Zakład Fizyki Polimerów (prof. dr hab. Andrzej Gałęski)
Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych (prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)-od 1.VIII.2006
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)
Samodzielna Pracownia Polimerów Biomedycznych (prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)-do 1.VIII.2006
Pracownia Mikroanalizy (dr Józef Kowalski)
Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)

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

Rada Naukowa CBMiM PAN

Skład Rady Naukowej (kadencja 2003-2006)

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

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

Sekretarz: Dr hab. Lucyna Woźniak (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Stanisław Bielecki (IBT PŁ)

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

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

Prof. dr hab. Julian Chojnowski (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Andrzej Duda (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Zbigniew Florjańczyk (PW)

Prof. dr hab. Henryk Galina (PRz)

Prof. dr hab. Jerzy Gębicki (MITR PŁ)

Prof. dr hab. Andrzej Gałęski (CBMiM PAN)

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

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

Doc. dr hab. Piotr Kielbasiński (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Henryk Kozłowski (UWr)

Prof. dr Marian Kryszewski - czł. rzecz. PAN

Prof. dr hab. Przemysław Kubisa (CBMiM PAN)

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

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

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

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

Prof. dr hab. Wojciech Markiewicz (IChB PAN)

Prof. dr Jan Michalski - czł. rzecz. PAN

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

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

Prof. dr hab. Barbara Nawrot (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Maria Nowakowska (UJ)

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

Prof. dr hab. Marek Potrzebowski (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Włodzimierz Stańczyk (CBMiM PAN)

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

Prof. dr hab. Juliusz Sworakowski (PWr)

Prof. dr hab. Wiesław Wojnowski (PG)

Prof. dr hab. Aleksander Wróbel (CBMiM PAN)

Prof. dr hab. Andrzej Ziabicki (IPPT PAN)

Dr Piotr Guga (CBMiM PAN)

Dr Wanda H. Midura (CBMiM PAN)

Dr Maria Zabłocka (CBMiM PAN)

Skład Rady Naukowej (kadencja 2007-2010)

Doc dr hab. Zbigniew Bartczak (CBMiM PAN)
Dr Tadeusz Biela (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 (UM Łódź)
Prof. dr hab. Julian Chojnowski (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Józef Drabowicz (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Andrzej Duda (CBMiM PAN)
Dr Bogdan Dudziński (CBMiM PAN)
Doc. dr hab. Andrzej Dworak (CMPiW PAN)
Prof. dr hab. Zbigniew Florjańczyk (PW)
Prof. dr hab. Henryk Galina (PRz)
Prof. dr hab. Jerzy Gębicki (MITR PŁ)
Dr Jan Gołębiewski (IPTS "METALCHEM")
Prof. dr hab. Andrzej Gałęski (CBMiM PAN)
Dr Piotr Guga (CBMiM PAN)
Doc. dr hab. Leszek Jarecki (IPPT PAN)
Prof. dr hab. Janusz Jurczak - czł. rzecz. PAN, Przewodniczący Wydziału III PAN
Prof. dr hab. Henryk Kozłowski (UWr)
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Cyryl L. Latos-Grażyński - czł. koresp. PAN (UWr)
Prof. dr hab. Andrzej Legocki - czł. rzecz. PAN (IChB PAN)
Prof. dr hab. Janusz Lipkowski - czł. koresp. PAN (IChF PAN)
Prof. dr hab. Bogdan Marciniec - czł. koresp. PAN (UAM)
Prof. dr hab. Wojciech Markiewicz (IChB PAN)
Prof. dr hab. Mieczysław Mąkosza - czł. rzecz. PAN (IChO PAN)
Prof. dr Jan Michalski - czł. rzecz. PAN (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk - czł. rzecz. PAN (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Grzegorz M. Młostoń (UŁ)
Prof. dr hab. Barbara Nawrot (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Maria Nowakowska (UJ)
Prof. dr hab. Stanisław Penczek - czł. koresp. PAN (CBMiM PAN)
Dr Mirosław Pluta (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)
Doc. dr hab. Adam Tracz (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Jacek Ulański (PŁ)

Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2006 r.

Biomacromolecules (*S. Penczek*)
Central European Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk, S. Penczek*)
ChemBioChem, European Journal of Structural Biology (*W. J. Stec*)
Chemical Vapor Deposition (*A. M. Wróbel*)
Chemistry Letters (*M. Mikołajczyk*)
Current Organic Chemistry (*S. Penczek - Guest Editor for Polymer Chemistry*)
European Journal of Organic Chemistry (*W. J. Stec*)
e-Polymers (*S. Penczek – Współredaktor Naczelny, S. Słomkowski*)
Heteroatom Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
International Journal of Polymer Analysis and Characterization (*A. Gałęski*)
Journal of Applied Polymer Sciences (*A. Gałęski*)
Journal of Inorganic and Organometallic Polymers (*J. Chojnowski*)
Journal of Macromolecular Sciences (*S. Penczek*)
Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites (*A. Gałęski*)
Journal of Polymer Sci. (*S. Penczek*)
Journal of Wide Bandgap Materials (*A.M. Wróbel*)
Macromolecular Bioscience (*S. Słomkowski*)
Macromolecular Reports (*S. Penczek*)
New Journal of Chemistry (*B. Nawrot*)
Oligonucleotides (*M. Koziółkiewicz, W.J. Stec*)
Plasma Processes and Polymers (*A.M. Wróbel*)
Polimery (*A. Duda, P. Kubisa, S. Penczek – Przewodniczący Rady Redakcyjnej*)
Polish Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
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 2006 roku

- M. Mikołajczyk, J. Drabowicz, P. Kiełbasiński, B. Bujnicki, W. H. Midura, Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-10), Łódź, 22-27 June 2007
- M. Mikołajczyk, 22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, August 20-25, 2006, Saitama, Japan
- M. Mikołajczyk, 17th International Conference on Phosphorus Chemistry, April 15-21, 2006, Xiamen, China
- M. Mikołajczyk, 8th IUPAC International Conference on Heteroatom Chemistry, August 15-20, 2006, Riverside, USA
- J. Drabowicz, B. Bujnicki, IX Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 23 listopada 2006
- W. J. Stec, Komitet Organizacyjny ICPC-17, Xiamen, ChRL
- S. Penczek, Rolduc Polymer Meeting „Polymer R&D, Quo Vadis?“, Kerkrade, Holandia, 22-25.10.2006
- A. Duda, Europolymer Conference 2006 (EUPOC 2006), Gargnano, Włochy, 07.05.–12.05.2005
- A. Gałęski- Euromech Colloquium 487, Structure Sensitive Mechanics of Polymer Materials: Physical and Mechanical Aspects, Strasbourg, France, Oct.10-13, 2006
- A. Gałęski- European Materials Research Society Fall Meeting 2006, Warsaw, Poland, 4-8 September. 2006
- S. Słomkowski, International Symposium on Biomaterials, Hamburg, październik 2006
- S. Słomkowski, International Conference Biomaterials In Regenerative Medicine, Wiedeń, październik 2006
- M. Wróbel, The First Central European Symposium on Plasma Chemistry, Gdańsk, maj 2006
- M. Potrzebowski, IInd Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine; wrzesień 2006; Warszawa
- J.K. Jeszka, przewodniczący Komitetu Organizacyjnego i Naukowego XV Ogólnopolskiej Konferencji, Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006.
- A. Tracz, członek Komitetu Organizacyjnego XV Ogólnopolskiej Konferencji, Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006.
- M. Wróbel, III Konferencja Naukowa „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni”, Łódź-Spała, październik 2006
- M. J. Potrzebowski, J. Pacholczyk, Szkoła Spektroskopii NMR; Łódź, maj 2006
- J. Pacholczyk, A. Sroka, Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTCh, Święta Katarzyna, Kwiecień 2006

Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2006 roku)

Doc. dr. hab. Piotr Bałczewski	członek Prezydium Zarządu Głównego PTChem, przedstawiciel PTChem do Rady Właścicieli Chemisty A European Journal
Prof. dr hab. Julian Chojnowski	członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem
Doc. dr hab. Marek Cypryk	członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem, sekretarz
Prof. dr hab. Józef Drabowicz	Przewodniczący Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem
Prof. dr hab. Andrzej Duda	przewodniczący Sekcji Polimerów PTChem, Przedstawiciel Krajowy w Europejskiej Federacji Polimerowej
Prof. dr hab. Andrzej Gałęski	Członek Komisji Polimerów Komitetu Chemii PAN członek Sekcji Materiałów Kompozytowych Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek Sekcji Tworzywa Polimerowe Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek Sekcji Mikroskopii Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek, IUPAC Subcommittee <i>Structure and Properties of Commercial Polymers</i> , członek European Scientific Association for Material Forming ESAFORM
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa	członek Komitetu Chemii PAN, członek stowarzyszony Wydziału Polimerów IUPAC, członek Podkomisji do spraw Terminologii Wydziału Polimerów IUPAC
Prof. dr Jan Michalski, emerytowany profesor CBMiM, członek Rady Naukowej	członek rzeczywisty PAN , członek Francuskiej Akademii Nauk, członek Komitetu Chemii PAN, członek Komitetu Pugwash
Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk	członek rzeczywisty PAN , członek Prezydium PAN, członek Kolegium Dyrektorów International Council on Main Group Chemistry członek Niemieckiej Akademii Przyrodników Leopoldina prezes Oddziału Łódzkiego PAN
Prof. dr hab. Barbara Nawrot	członek Komisji Biotechnologii Oddziału PAN w Łodzi
Prof. dr hab. Andrzej Okruszek	sekretarz i członek Prezydium Komitetu Biotechnologii przy Prezydium PAN, <i>liason-officer</i> d/s współpracy Polski z ICGEB
Mgr Justyna Pacholczyk	Sekretarz Sekcji NMR PTChem, Wice-przewodnicząca Sekcji Studenckiej PTChem
Prof. dr hab. Stanisław Penczek	członek korespondent PAN , wiceprzewodniczący Komitetu Chemii PAN, członek tytularny Wydziału Polimerów IUPAC, członek Biura 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 , wiceprezes 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
Mgr Anna Sroka	Z-ca Przewodniczącego Sekcji Studenckiej PTChem
Dr hab. Lucyna Woźniak	członek Zarządu Głównego PTChem, członek Zarządu Łódzkiego PTChem

Międzynarodowy Komitet Doradczy (International Advisory Board)

Zgodnie z zaleceniem Prezesa Polskiej Akademii Nauk, w CBMiM PAN powołano Międzynarodowy Komitet Doradczy. Po konsultacjach w gronie samodzielnych pracowników naukowych CBMiM do udziału w Międzynarodowym Komitecie Doradczym zaproszono europejskich uczonych reprezentujących dziedziny chemii i nauki o polimerach uprawiane w CBMiM.

W skład Międzynarodowego Komitetu Doradczego weszli:

Prof. G. M. Blackburn – Wielka Brytania

Prof. R. Corriu – Francja

Prof. Ph. Dubois – Belgia

Prof. Ch. Griesinger - Niemcy

Prof. J.-P. Majoral – Francja

Prof. M. Stamm – Niemcy

Prof. J.-P. Vairon – Francja

Pierwsze posiedzenie Międzynarodowego Komitetu Doradczego odbyło się w dniach 14-16 lutego 2007.

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

WSTĘP

Finansowe podstawy działania CBMiM PAN

W 2006 roku Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi ze względnym wskaźnikiem efektywności 8,4052 znalazło się na 4 pozycji w wykazie placówek zaliczonych do kategorii I w grupie jednostek jednorodnych N5 „Nauki chemiczne” (protokół nr 6/2006 posiedzenia Komisji Badań na Rzecz Rozwoju Nauki Rady Nauki z dnia 30.06.2006 - załącznik 1). Na dofinansowanie działalności statutowej Centrum została przyznana kwota 12 290 600 zł (w tym 2 700 000 na zakup aparatury naukowo-badawczej).

Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiSW; w 2006 r. w Centrum realizowano łącznie 37 grantów badawczych (w tym 7 w ramach grantów zamawianych), z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 7 projektów i rozpoczęto 10 nowych. CBMiM była jednostką koordynującą realizację projektu badawczego zamawianego „Materiały polimerowe z odnawialnych surowców – fizykochemiczne podstawy nowych technologii”- pod kierunkiem prof. dr. hab. Stanisława Penczka. 4 zespoły Centrum rozpoczęły realizację zadań w dwu projektach zamawianych, kordynowanych przez UAM (prof. Chojnowski) i IChO PAN (prof. Mikołajczyk, prof. Drabowicz i doc. Kiełbasiński).

Podobnie jak w latach ubiegłych realizowano kilka większych zleceń badawczych finansowanych przez zagraniczne organizacje przemysłowe.

Ogólna liczba zatrudnionych (stan na 31.12.2006) wynosiła 187 osób, w tym 76 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

-profesorów	14
-docentów	7
-adiunktów	27
-asystentów	28
-pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa)	111

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty – ogółem 178,6, w tym naukowych 68.

Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej

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

Pozytywną ocenę po przejściu wszystkich etapów ewaluacji (26,2/30) uzyskał projekt badawczy (Integrated Project) *Nanoscale Functionalities for Targeted Drug Delivery of Biopharmaceutics (NANOBIOPHARMACEUTICS)*; wśród realizatorów jest zespół badawczy Centrum pod kierunkiem prof. S. Słomkowskiego. Podpisano umowę z Komisją Europejską i rozpoczęto od października 2006 jego realizację.

Również w 2006 rozpoczęto realizację projektu RTN w ramach 6 PR o akronimie *THREADMILL – Threaded molecular wires as supramolecularly engineered multifunctional materials*. Jest to projekt kierowany przez doc. A. Tracza i jego realizacja przewidziana jest na lata 2006-2010.

Działalność naukowa

Publikacje, udział w konferencjach, wystawach, patenty

W 2006 roku ukazało się w sumie 112 publikacji (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym 7 rozdziałów w monografiach i 8 artykułów przeglądowych.

80 pracowników Centrum brało udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentowano 45 referatów i przedstawiono 95 komunikatów i posterów.

Organizacja konferencji naukowych

CBMiM było organizatorem lub współorganizatorem 8 spotkań naukowych (konferencje, sympozja, workshopy) o charakterze międzynarodowym lub krajowym.

- X Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Heteroorganicznej PTChem. Obrady odbyły się w dniu 23 listopada 2006 r. W Sympozjum wzięło udział ponad 70 uczestników (6 z zagranicy), wygłoszono 3 referaty plenarne:
Prof. P. Metzner New sulfur reagents for both chemo- and enantioselective organic synthesis
Prof. Ch. Stevens Synthesis of phosphono aminophosphonates and azaheterocyclic phosphonates
Prof. H. Nakazawa C-C Bond cleavage of organonitriles catalyzed by an iron-silyl complex
oraz zaprezentowano 45 plakatów.
- VI International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds (współorganizacja). Jego obrady odbyły się w dniu 24 listopada 2006 r. w Akademii Jana Długosza w Częstochowie. Uczestniczyło w nim około 50 osób (5 osób z zagranicy), wygłoszono 4 referaty.
- VI Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe „Postęp w polimeryzacji kontrolowanej” (09.06.2006). Organizatorzy: CBMiM PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. (prof. A. Duda). Program warsztatów obejmował wykłady (5×45 min.) prof. K. Matyjaszewskiego (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA i CBMiM PAN w Łodzi), dotyczące następujących zagadnień:
 1. „Nowe kierunki w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej - krytyczne porównanie różnych metod”
 2. „Polimeryzacja z przeniesieniem atomu (ATRP) katalizowana kilkoma ppm Cu”
 3. „Kontrolowana polimeryzacja w wodzie”
 4. „Molekularne szczotki: synteza i właściwości”
 5. „Biomateriały otrzymywane metodami kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej”W warsztatach wzięło udział 70 osób z 11 krajowych ośrodków naukowych.
- XXI Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Postęp w chemii i fizyce polimerów”, (24.11.2006). Organizatorzy: Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych (CBMiM) PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. Na program Seminarium złożyły się wymienione niżej wykłady:
 1. Prof. dr hab. Stanisław Penczek - wprowadzenie. "Od wielkocząsteczkowych struktur nieorganicznych do hybryd nieorganiczno-organicznych"
 2. Prof. dr hab. Mirosław Handke (Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie) - "Krzemiany jako struktury polimeryczne"
 3. Prof. dr hab. Julian Chojnowski - "Krzemoorganiczne polimery i materiały hybrydowe"
 4. Prof. dr hab. Zbigniew J. Florjańczyk (Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska) - "Organiczne sole glinu - proste substraty do syntezy nanocząstek i polimerów hybrydowych"
 5. Prof. dr hab. Andrzej Gałęski, Doc. dr hab. Ewa Piórkowska - "Nanokompozyty polimerowe z krzemianami warstwowymi - problemy i postępy"W Warsztatach wzięło udział 75 osób z 13 krajowych ośrodków naukowych.
- XV Ogólnopolska Konferencja, Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006. Konferencja odbyła się w Smardzewicach nad Zalewem Sulejowskim. Uczestniczyło w niej 96 osób, w tym 6 z zagranicy. Wygłoszono 9 referatów plenarnych, 25 komunikatów i przedstawiono 55 plakatów. (we współpracy z Instytutem Fizyki Politechniki Łódzkiej).
- Seminarium sieci *Polimery (bio)degradowalne z odnawialnych surowców*, Kraków, 25 czerwca 2006
- Szkoła Spektroskopii NMR
W dniu 17 maja 2006 odbyła się w Łodzi jednodniowa Szkoła Spektroskopii NMR, której współorganizatorem była Sekcja Magnetycznego Rezonansu Jądrowego PTCh. Tematyka spotkania dotyczyła problemów związanych z badaniami układów o dużych masach cząsteczkowych, biopolimerów i polimerów syntetycznych. Zainteresowanie tym seminarium przerosło oczekiwania organizatorów (120 słuchaczy). Swoimi doświadczeniem w formie wykładów, z uczestnikami dzielili się specjaliści z dziedziny spektroskopii NMR: prof. Wiktor Koźmiński (UW, Warszawa), prof. Wacław Kołodziejski (AM, Warszawa), prof. Andrzej Ejchart (IBB PAN, Warszawa), prof. Marek Potrzebowski (CBMiM PAN, Łódź), a także chemii polimerów: prof. Andrzej Duda (CBMiM PAN, Łódź) i doc. Marek Cypryk (CBMiM PAN, Łódź). Wśród licznych uczestników reprezentowane były ośrodki zajmujące się spektroskopią NMR

(Warszawa, Łódź, Poznań, Wrocław), jak i grupy badające różnego typu związki wielkocząsteczkowe (Łódź, Warszawa, Szczecin, Poznań).

- Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTCh
W dniach 5-9 kwietnia 2006 odbył się Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W tym roku miejscem obrad był Ośrodek Wypoczynkowy „Jodelka” w Świętej Katarzynie w Górach Świętokrzyskich. W ciągu pięciu dni studenci i doktoranci wysłuchali wykładów oraz zaprezentowali 45 ustnych komunikatów i 42 postery. Wśród wykładowców znaleźli się: dr hab. Barbara Becker (Politechnika Gdańska), dr Marek Sochacki (CBMiM PAN), dr hab. Janina Zięba-Palus (Uniwersytet Jagielloński) i prof. Paweł Kościelniak (Uniwersytet Jagielloński). Komunikaty ustne podzielono na sześć sekcji tematycznych: chemia nieorganiczna i teoretyczna, chemia fizyczna, biochemia, chemia organiczna i polimery oraz chemia analityczna.
W spotkaniu uczestniczyło prawie 100 osób z całej Polski. Szczegółowe informacje na temat Zjazdu można znaleźć na stronie: <http://www.ssptchem.pl/zjazdy/wiosna06/start.htm>.

Sieci naukowe

Decyzją z dnia 18 maja 2005 międzynarodowa sieć naukowa „Polimery (bio)degradowalne z odnawialnych surowców” uzyskała dofinansowanie na swoją trzyletnią działalność. Sieć, kierowana przez prof. S. Penczka, grupuje trzy zespoły Centrum, sześć zespołów krajowych i pięć ośrodków zagranicznych zajmujących się zgodnie ze swoją nazwą polimerami biodegradowalnymi. 25 czerwca 2006 odbyło się w Krakowie wszystkich uczestników Sieci, poświęcone omówieniu planów współpracy.

Centrum jest również uczestnikiem dwu innych sieci: „Synteza, struktura i właściwości terapeutyczne związków i preparatów organicznych” kierowanej przez Instytut Chemii Organicznej PAN oraz „Sieci chemii bioorganicznej i biologii strukturalnej” kierowanej przez Instytut Chemii Bioorganicznej PAN.

Centrum złożyło również wniosek o powołanie sieci naukowej „Chemia polimerów – nowe ekologiczne procesy polimeryzacji”.

W dniach 23-24 stycznia 2007 miała miejsce doroczna **Sesja Sprawozdawcza**, w czasie której m.in. kierownicy zakładów omówili podstawowe osiągnięcia i kierunki prac badawczych realizowanych w 2006 roku w poszczególnych zakładach. Program Sesji stanowi załącznik 2 do niniejszego sprawozdania.

Patenty

W 2006 uzyskano ochronę prawną 1 patentu polskiego:

„Mikrosfery polimerowe o hydrofilowej powierzchni i sposób ich wytwarzania” – patent UP RP Nr 192172 z dnia 19.09.2006 r. – ze zgłoszenia P-333294 z dnia 21.05.1999 – wspólny z Zakładem Karbochemii w Gliwicach (50%).

Twórcy: S. Słomkowski, T. Basińska, A. Dworak, W. Wałach, B. Trzebicka, Ivan Tzvetanov.
oraz zgłoszono 3 nowe, w tym jeden w trybie PCT:

- 1 5'-O-[(N-acylo)amidofosforano]- i 5'-O-[(N-acylo)amidotiofosforano]- i 5'-O-[(N-acylo) amidoditiofosforano i 5'-O-[(N-acylo)amidosenofosforano]-nukleozydy oraz sposób ich wytwarzania
zgłoszenie w UP RP nr P-380578 z 17.10.2006
Twórcy: W.J. Stec, J. Baraniak, R. Karczmarek, E. Wasilewska, D. Korczyński, K. Pięta
- 2 Sposób wytwarzania nanokompozytów polimerowych” — wspólny z IPTS „Metalchem” w Toruniu (50%).
zgłoszenie w UP RP nr P-381173 z 28.11.2006
Twórcy: J. Morawiec, A. Gałęski, J. Gołębiewski, J. Dzwonkowski.
- 3 Method of modification properties of polylactide or compositions containing polylactide
zgłoszenie PCT/PL2006/000045 – ze zgłoszenia w UP RP nr P-376080 z 6.07.2005
Twórcy: E. Piórkowska-Gałęska, A. Gałęski, Zb. Kuliński

Rozwój kadry naukowej

Prezydent RP nadał tytuł naukowy profesora nauk chemicznych Barbarze Czesławie Nawrot.

Dr Janina Baraniak za pracę habilitacyjną: *"Biologicznie aktywne tiofosforylowane pochodne amin, amidów i alkoholi"* uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego.

Dr Zbigniew Bartczak za pracę habilitacyjną: *"Rola faz krystalicznej i amorficznej w odkształceniu plastycznym polimerów częściowo krystalicznych"*. uzyskał stopień naukowy doktora habilitowanego.

Dr Paweł Uznański za pracę: *„Procesy oksydacji i agregacji fotochromowych spirooksazyn i spiropiranów”* uzyskał stopień naukowy doktora habilitowanego.

W roku 2006 zakończono obroną pracy 6 przewodów doktorskich pracowników Centrum:

Ranata Kaczmarek	1,3,2-Oksatiafosfolanowe pochodne amin, aminoalkoholi i aminokwasów i ich wykorzystanie w chemii biofosforanów
Jerzy Arkadiusz Krysiak	Nowe reakcje i zastosowania chiralnych α -fosforylosulfotlenków
Olga Małgorzata Michalak	Acykliczne analogi nukleozydów - pochodne kwasu bis-(hydroksymetylo)fosfinowego oraz tlenku tris(hydroksymetylo)fosfiny; synteza i zastosowanie do konstrukcji modyfikowanych oligonukleotydów
Iwona Krystyna Błaszczuk-Łęzak	Cienkowarstwowe materiały węgloazotku krzemu wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych w selektywnym procesie plazmowym CVD
Zbigniew Kuliński	Właściwości mechaniczne i struktura plastyfikowanego polilaktydu
Małgorzata Anna Kwiatkowska	Połączenia heteroorganiczne jako substraty w reakcjach enzymatycznych i chiralne katalizatory w syntezie asymetrycznej

oraz byłego pracownika Centrum

Jan Sielski	Wpływ ruchów segmentalnych na ruchliwość ładunku w wybranych materiałach wielkocząsteczkowych
-------------	---

Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN w 2006 r. miało 35 uczestników, wykłady w ramach Studium prowadziło 10 pracowników Centrum. Wniosek Centrum o dofinansowanie ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego realizacji projektu w ramach priorytetu 2 – Wzmocnienie rozwoju zasobów ludzkich w regionach ZPORR uzyskał wysoką ocenę i finansowanie do marca 2008. Pozwoliło to na nabór 10 słuchaczy Studium Doktoranckiego i wypłacanie stypendiów dla słuchaczy tego Studium.

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

Tradycyjnie, w trakcie pobytu za granicą, pracownicy Centrum oprócz referatów z prac własnych prowadzą zajęcia dydaktyczne.

Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów

Laboratorium Środowiskowe CBMiM prowadzi działalność usługową wykonując widma NMR i MS na zlecenia zespołów badawczych Centrum oraz spoza Centrum. W 2006 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 2006 r. ok. 2 400 analiz ponad 1 500 próbek (w tym ok. 500 próbek z zewnątrz).

Biblioteka

W 2006 zakupiono 38 nowych książek. Biblioteka dysponuje księgozbiorem liczącym 5720 pozycji. W książce obecności, do której wpisują się osoby korzystające w danym dniu z biblioteki znajdują się w sumie ponad 2500 pozycji, w tym ok. 300 spoza Centrum.

Nagrody i wyróżnienia

Centra Doskonałości i Centra Zaawansowanych Technologii

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

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

Nagrody i wyróżnienia pracowników Centrum:

Marian Mikołajczyk	Nagroda Naukowa Miasta Łodzi
Wojciech Jacek Stec	nominacja do Europejskiej Nagrody za Innowacyjność (Bruksela)
Stanisław Penczek	Nordrheinische Akademie der Wissenschaften (wybór na członka korespondenta)
Katarzyna Sipa	roczne stypendium doktoranckie firmy L'Oreal Polska dla Kobiet Nauki
Katarzyna Widera	II nagroda za referat na Seminarium Studiów Doktoranckich Łódzkich Placówek Naukowych

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2006 roku

- Oznaczenie nadmiarów enancjomerycznych serii biologicznie aktywnych alkaloidów (prof. J. Drabowicz)
- Wyjaśnienie mechanizmu addycji Michaela odczynników nukleofilowych do S-tlenku 2,3-didehydro-2-fosfonotiolanu oraz obserwacja nieoczekiwanej inwersji konfiguracji na sulfinyliowym atomie siarki w niektórych reakcjach (doc. P. Kielbasiński, dr P. Łyżwa)
- Stereokontrolowana, formalna synteza (+) LY 354047, efektywnego i selektywnego agonisty receptorów mGlu2 w centralnym układzie nerwowym ssaków (prof. M. Mikołajczyk, dr W. H. Midura)
- Wysoce stereoselektywne utlenianie serii alkoholi orto-(alkilosulfenilo)-heksafluorokumylowych do odpowiednich pochodnych sulfinyliowych w reakcji z (8,8-dichlorokamforosulfonylo) oksazyrydyną (prof. J. Drabowicz, mgr A. Zając)
- Podjęcie badań nad mechanizmem desulfurującego działania hydrolazy Hint w stosunku do 5'-tiofosforanów nukleozydów i wykazanie, że reszty Cys38 oraz Cys84 nie biorą udziału w katalizowaniu desulfuracji AMPS, a reszta His114 uczestniczy w tworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy enzymem a substratem (mgr M. Ozga, dr A. Krakowiak).
- Opracowanie enzymatycznej metody syntezy stereoregularnych oligonukleotydów tiofosforanowych All-Rp o sekwencji homopurynowej stosując odpowiednią matrycę DNA, starter oraz polimerazę Deep Vent exo i α -tiorifosforany nukleozydów o konfiguracji S_P (dr M. Wójcik).
- Opracowanie syntezy karboksamidowych fosforanów gemcytabiny jako potencjalnych proleków o działaniu przeciwnowotworowym z wykorzystaniem metodologii oksatiafosfolanowej (dr R. Kaczmarek, dr hab. J. Baraniak).
- Zbadanie stereospecyficzności konwersji chiralnych epitlenków do odpowiednich episiarczków w reakcji z solami kwasów dialkyloditiofosforowych; w wyniku konwersji otrzymanie episiarczków o wysokiej czystości optycznej (mgr A. Łuczak, dr P. Guga).
- Wykazanie, że w kationowej kopolimeryzacji laktydu i kaprolaktanu przebiegającej wg mechanizmu Aktywowanego Monomeru prowadzącej do telechelicznych oligodioli, reakcja transestryfikacji biegnie wolno w porównaniu z propagacją. Mikrostruktura kopolimerów jest wyznaczana przez współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji (M. Baško, P. Kubisa)
- Zbadanie kinetyki jednoczesnej kopolimeryzacji kaprolaktanu (CL) i L,L-laktydu {(S,S)-laktydu [(S,S)-LA]} inicjowanej optycznie czynnym inicjatorem, o absolutnej konfiguracji przeciwnej do konfiguracji (S,S)-LA - (R)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylbis(nitrylometilidynie)]-difenolanem izopropoksy glinu [(R)-SBO₂Al-OⁱPr]. Wykazano, że $r_{CL} > r_{LA}$ (gdzie r oznacza odpowiedni współczynnik reaktywności). Zaobserwowano więc, po raz pierwszy, zjawisko „odwrócenia reaktywności” komonomerów w odniesieniu do procesu inicjowanego (S)-SBO₂Al-OⁱPr lub inicjatorami achiralnymi, dla których $r_{LA} > r_{CL}$. (W. Florczak, A. Duda)
- Zbadanie kinetyki powstawania kolejnych struktur (**A_xB_y**), podczas tworzenia pierwszej generacji polimerów gwiazdzistych, metodą ¹H NMR, SEC oraz MALDI-TOF, z wykorzystaniem związków modelowych: eteru monometylowego glikolu sześćoetylenowego (MPEG 296; **A**) i eteru diglicydowego glikolu neopentylowego (DGNG; **B**). (G. Łapienis).
- Zbadanie i opisanie przebiegu deformacji plastycznej odmian β oraz γ iPP w temperaturze pokojowej. Zidentyfikowanie aktywnych mechanizmów deformacji. (E. Łęzak, Z. Bartczak)
- Stwierdzenie występowania kawitacji podczas rozciągania w warstwie wierzchniej kształtek wtryskowych z polietylenu wysokiej gęstości już przy naprężeniu 2 MPa. (A. Pawlak)
- Uruchomienie systemu programów komputerowych do symulacji dynamiki molekularnej polimerów (do 300 000 atomów) z 13 typami potencjałów pól siłowych i 11 typami algorytmów integracji pracujący na 4 równoległych procesorach (K. Sowa, A. Gałęski).
- Otrzymanie metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika (*zone casting*) silnie zorientowanych cienkich warstw półprzewodników organicznych charakteryzujących się dużą ruchliwością ładunku i zastosowanie ich do wytwarzania tranzystorów polowych (A. Tracz)
- Zbadanie zależności pomiędzy właściwościami a strukturą warstw krzemogłowych wytwarzanych z trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD. (A. M. Wróbel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska)
- Opracowanie sposobu wytwarzania katalizatorów reakcji Hecka na drodze osadzenia palladu(II) na polimetylowinylosiloksanach o różnej topologii cząsteczek. (M. Cypryk, P. Pospiech)
- Otrzymanie dendrymerów karbosilanowych z grupami funkcyjnymi w sferze zewnętrznej. (A. Kowalewska)
- Zbadanie relacji między właściwościami elektrokinetycznymi mikrosfer z powłoką poliglicydolową (zmiany promienia hydrodynamicznego i ekranowania ładunku elektrycznego), a mocą jonową i temperaturą. (S. Słomkowski, T. Basińska)
- Rozwinięcie metodologii badań polimerów syntetycznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektrometrii mas (M. J. Potrzebowski, S. Olejniczak, A. Sroka).
- Opracowanie metody określania nadmiaru enancjomerycznego układów chiralnych przy użyciu spektroskopii MRJ w ciele stałym (M. J. Potrzebowski, A. Jeziorna, J. Gajda)
- Rozwinięcie metodologii badań związków organicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ (M. Potrzebowski, S. Olejniczak, P. Napora)

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Heteroorganicznej

Chemia organicznych związków fosforu, siarki i innych heteroatomów.

1.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.

1.2 Wykorzystanie achiralnych i chiralnych reagentów i katalizatorów heteroorganicznych w syntezie, chemii nowych materiałów i nanotechnologii.

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

1.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

1.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.

Przeprowadzono badania nad asymetrycznym utlenianiem serii siarczków alkilowo-orto-[(2-hydroksy)1,1,1,3,3,3-heksafluoro)propylo]-fenylowych za pomocą optycznie czynnej oksazyrydiny Davisa. Wstępne badania wykazały, że nadmiary enancjomeryczne powstających sulfotlenków osiągnęły wartości zbliżone do 100% i że połączenia te istnieją w równowadze z odpowiednimi hyperwalentnymi strukturami sulfuranowymi.

Kontynuowano badania nad asymetrycznym utlenianiem serii 6,6'-bis(alkanosulfenilo)-2,2'-bipirydiny przy wykorzystaniu odczynników Davisa i Kagana. Wyizolowano diastereomerycznie czystą 6,6'-bis(metanosulfenilo)-2,2'-bipirydynę, dla której oznaczono metodą rentgenostrukturalną konfiguracje absolutne na atomach siarki [(S)(S)]. Natomiast dla monosulfotlenku 6-(metanosulfenilo-6'-metanosulfenilo)-2,2'-bipirydiny najwyższy nadmiar enancjomeryczny miał wartość 70% (współpraca z prof. A. Rykowskim z AP w Siedlcach).

Kontynuując współpracę z Uniwersytetem w Caen (Francja) zbadano przebieg reakcji Michaela szeregu odczynników nukleofilowych (benzenotiolu, p-toluenotiolu, n-heksantiolu, t-butanotiolu, aniliny oraz anionu malonianu dimetylowego) do otrzymanego uprzednio S-tlenku 2,3-didehydro-2-fosfonotiolanu. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach (oprócz n-heksantiolu) reakcja jest w pełni diastereoselektywna i prowadzi do produktów o względnej konfiguracji *trans-trans*. Wyniki te stały się przedmiotem publikacji przyjętej do druku w Tetrahedron Letters. Ponadto, na podstawie niskotemperaturowych badań za pomocą ^{31}P NMR w/w reakcji Michaela stwierdzono, że proces nie jest jednoetapowy, lecz przebiega poprzez trzy różne produkty pośrednie, które po dojściu próbki do temperatury pokojowej ulegają transformacji w jeden diastereomerycznie czysty produkt. Obserwowany w przypadku użycia enancjomerycznie czystego wyjściowego akceptora Michaela – S-tlenku 2,3-didehydro-2-(1',3',2'-dioksaforinanylo)tiolanu – niezwykle przebieg stereochemiczny reakcji, prowadzący do inwersji konfiguracji na sulfenylowym atomie siarki, jest przedmiotem dalszych badań. W oparciu o opisane powyżej badania niskotemperaturowe podjęto próby wyjaśnienia tego zjawiska zakładając pseudorotację zachodzącą na sulfenylowym centrum stereogenicznym w wyniku przejściowego tworzenia się struktur sulfuranowych.

Wykazano, że ester kwasu difenylofosfinowego i optycznie czynnego mleczanu metylu w środowisku zasadowym, 1-10% wodnego roztworu wodorowęglanu sodu, nie ulega racemizacji.

1.2 Wykorzystanie achiralnych i chiralnych reagentów i katalizatorów heteroorganicznych w syntezie, chemii nowych materiałów i nanotechnologii.

Kontynuowano prace nad syntezą dendrymerów. Rozpoczęto badania nad syntezą fosforoorganicznych makrocykli, pochodnych dendrymerów, z których selektywnie usunięto rdzeń makrocząsteczki (generację O). W totalnej syntezie dendrymerów polianionowych, nowoczesnych preparatów o działaniu przeciwwirusowym wykorzystano wielofunkcyjne aromatyczne amidy, pochodne alkanoloamin. Pochodne tego typu umożliwiły efektywne odblokowanie terminalnych grup estrowych powierzchni dendrymeru bez naruszania szkieletu makrocząsteczki.

Zsyntetyzowano różnorodnie funkcjonalizowane półprodukty do syntezy kwasu turiferowego. Potwierdzono konfigurację policyklicznych allilowych siarczków (otrzymanych w reakcji Diels-Aldera) na podstawie analizy rentgenostrukturalnej.

Przeprowadzono badania desulfuracji, otrzymanego wcześniej w wyniku stereoselektywnego cyklopropanowania, (+)-(1R, 5R, 6S, R_S) estru etylowego kwasu 1-p-tolilosulfenilo 2-oksobicyklo[3.1.0]hexano-6-karboksylowego. Stwierdzono, że jedynie redukcja za pomocą niklu Raneya umożliwia usunięcie grupy sulfenylowej ze struktury, jednak procesowi temu towarzyszy redukcja grupy karbonylowej. Opracowano warunki utleniania otrzymanej hydroksylowej pochodnej do właściwego cyklopentanonu. W ten sposób została opracowana stereokontrolowana formalna synteza (+)-LY354740, efektywnego i selektywnego agonisty receptorów mGlu2 w centralnym układzie nerwowym ssaków.

Opracowano metodę oznaczania nadmiaru enancjomerycznego kilku alkaloidów o aktywności przeciwnowotworowej. Metoda oparta jest na analizie widm ^1H NMR dynamicznych kompleksów tworzących się

pomiędzy alkaloidami i enancjomerami kwasów t-butylofenylotiofosfinowego oraz t-butylofenyloselenofosfinowego (współpraca z zespołem prof. Czarnockiego z UW).

Opracowano syntezę sulfidu zawierającego w pozycji α chiralny podstawnik w postaci bicyklicznej grupy fosfonodiamidowej i przeprowadzono go w odpowiednią sól metylosulfoniową, która zostanie wykorzystana do generowania reaktywnego ylidu sulfoniowego.

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

Kontynuowano badania nad syntezą i właściwościami ligandów 1,8-bisfosfinaftylowych. Otrzymano optycznie czynny ligand, w którym grupy fosfinowe podstawione są grupami aminowymi i wykorzystano go w syntezie kompleksu z palladem.

Kontynuowano badania nad transformacją diarylometanoli do pochodnych antracenu, jako potencjalnych materiałów o charakterze foto- i półprzewodników, koncentrując się na opracowaniu efektywnych warunków transformacji.

1.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

Zsyntetyzowane w roku ubiegłym N-acylo pochodne chiralnych fosfonoamidów (gdzie grupami acylowymi były: grupy acetylowa i chloroacetylowa) poddane zostały próbom hydrolizy enzymatycznej w obecności subtylizyny Carlsberga oraz α -chymotrypsyny. W oparciu o analogiczne prace dotyczące hydrolizy N-chloroacetylosulfonamidów oczekiwano stereoselektywnego rozrywania wiązania węgiel-azot, prowadzącego do kinetycznego rozdziału substratów. Niestety, w żadnym przypadku nie udało się osiągnąć mierzalnych wyników – po trwających kilkanaście dni reakcjach wyodrębniane z wydajnością ca. 80% (a więc przy stopniu konwersji nieprzekraczającym 20%) nieprzereagowane substraty wykazywały bardzo niskie wartości skręcalności optycznej, a chromatografia kolumnowa z użyciem kolumn z wypełnieniem chiralnym pozwoliła stwierdzić, że ich nadmiary enancjomeryczne były poniżej 3%. Nie udało się wyodrębnić odpowiednich fosfonoamidów – spodziewanych produktów hydrolizy.

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 zastosowaniem rozdzielonych na diastereomery 5'-*O*-oksatiafosfolanowych pochodnych nukleozydów do otrzymywania *P*-chiralnych 5'-*O*-tiofosforylowanych nukleozydów o zdefiniowanym sensie chiralności. Wykorzystując stereoselektywność enzymów nukleolitycznych wykazano, że wolniej migrujący na silikazelu izomer *slow* 5'-*O*-(4,4-pentametyleno-1,3,2-oksataifosfolano)-2',3'-*O*,*O*-dikamfanoiloadenozyny w reakcji z 5'-*O*-DMT-tymidyną wobec DBU jest prekursorem tiofosforanowego dinukleotydu T_{PS}A o konfiguracji R_P, natomiast izomer *fast* jest prekursorem dinukleotydu o konfiguracji S_P.

Wykazano, że diastereomerycznie czyste 5'-*O*-oksatiafosfolanowe pochodne tymidyny reagują z bezwodnym kwasem fosforowym oraz metylenodifosfonowym wobec DBU dając w sposób stereoselektywny odpowiednie związki zawierające siarkę w pozycji alfa.

Przeprowadzono próby preparatywnego rozdzielania chromatograficznego diastereomerów 5'-*O*-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksataifosfolano)-3'-*O*-bifenoilowych pochodnych tymidyny, które jednak nie powiodły się z uwagi na ich niedostateczną rozpuszczalność.

Zbadano stereospecyficzność konwersji chiralnych epitenków do odpowiednich episiarczków w reakcji z solami kwasów dialkilditiofosforowych. Wykazano, że optycznie czysty S-(-)-1,2-epoksyoktan reaguje z dietylditiofosforanem trietyloamoniowym w metanolu w 40°C tworząc prawoskrętny episiarczek o czystości optycznej ok. 89% (GLC). Wykonano wstępne prace nad deoksygenacją epitenków w reakcji z solami amoniowymi selenofosforanów dialkylowych. Wykazano, że reakcja deoksygenacji przebiega wydajnie w acetonitrylu lub w alkoholach (EtOH, iPrOH, lecz nie MeOH), i biegnie poprzez eliminację selenu z tworzącego się w jej pierwszym etapie episelenku. Deoksygenację można również prowadzić za pomocą fosforynu dietylowego wobec trietyloaminy i katalitycznej ilości selenu.

Przeprowadzono badania w zakresie nowych metod syntezy wybranych fluoro(P^V)fosforanów celem ich potencjalnego wykorzystania jako odczynników fluorujących. Znaną metodą zsyntezowano *N*-fenyloiminotrifenylofosfinę, którą bez wyodrębnienia poddano reakcji z kompleksem trietyloamina-fluorowodoru otrzymując krystaliczny difluorotrifenylo(P^V)fosforan z wydajnością 85%. W podobny sposób próbowano zsyntezować trifluorodifenylo(P^V)fosforan, jednak otrzymany jako półprodukt difenylofosfino-*N*-fenyloiminoanilid okazał się zbyt podatny na hydrolityczną degradację i nie ulegał oczekiwanej reakcji z Et₃Nx3HF.

Metodą oksataifosfolanową zsyntezowano cztery diastereomery chimerycznych oligonukleotydów o sekwencji 5'-d(GGAA_{PS}A_{PS}A), zawierające wszystkie możliwe kombinacje stereogennych wiązań tiofosforanowych. Otrzymane połączenia będą wykorzystane do badań enzymatycznych realizowanych wspólnie z zespołem prof. C. Steina (Columbia University).

Wykorzystując stereozdefiniowane tiofosforany dinukleozydowe d(C_{PS}A) przeprowadzono syntezę 18-merów DNA zawierających na 3'-końcu PS-modyfikowane wiązanie o konfiguracji R_P lub S_P oraz grupę fluorescencyjną FL na 5'-końcu. Wykazano, że oligonukleotydy te są nietrwałe w warunkach izolowania (HPLC), kiedy następuje częściowa degradacja znacznika fluorescencyjnego. Oligonukleotydy zostaną wykorzystane jako startery do badań specyficzności substratowej polimeraz DNA (współpraca z firmą TriLink).

Celem alternatywnej syntezy oligonukleotydów zawierających na 3'-końcu stereozdefiniowany dinukleotyd tiofosforanowy otrzymano uniwersalny nośnik typu II zawierający przyłączone i odpowiednio zabezpieczone, otrzymane metodą oksataifosfolanową stereoregularne dinukleotydy tiofosforanowe d(C_{PS}A). W jeszcze innym podejściu do tego problemu, rozdzielony oksataifosfolan nukleozydu poddano kondensacji z nukleozydem przyłączonym do nośnika sarkozynowego. Wiązanie tiofosforanowe w otrzymanym dimerze chroniono grupą *o*-nitrobenzylową otrzymując substrat do dalszej rozbudowy w kierunku 5' metodą amidofosforynową.

Podjęto prace nad syntezą stereoregularnych 5'-fosforylowanych dinukleozydotiofosforanów urydynowych (_PU_{PS}U) do badań nad oddziaływaniem jonów metali z wiązaniem internukleotydomym (współpraca z zespołem prof. R. Sigela, Zürich, Szwajcaria).

Przeprowadzono syntezę oksymów 5'-aldotymidyny oraz jej analogów (AZT) jako potencjalnych inhibitorów kinaz nukleotydylowych oraz polimeraz DNA. Związki te otrzymano przez klasyczną reakcję z hydroksyloaminą 5'-aldehadowych pochodnych nukleozydów, otrzymanych w drodze utlenienia ich grupy 5'-hydroksylowej metodą Swerna. Produkty oczyszczano chromatograficznie bądź przez krystalizację.

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

Podjęto badania nad mechanizmem desulfurującego działania hydrolazy Hint w stosunku do 5'-tiofosforanów nukleozydów. Przeprowadzono ukierunkowaną mutagenezę białka Hint celem określenia, które aminokwasy odpowiadają za aktywność desulfuracyjną enzymu. Wykazano, że reszty Cys38 oraz Cys84 nie biorą udziału w katalizowaniu desulfuracji AMPS, a reszta His114 uczestniczy w tworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy enzymem a substratem.

Kontynuowano badania nad wpływem stereoregularnych oligonukleotydów tiofosforanowych na ekspresję genu białka BACE w systemie komórkowym. Ze względu na trudności w określeniu aktywności oligonukleotydów skierowanych na endogenny gen BACE, w roku sprawozdawczym prowadzono badania ich aktywności w systemie komórkowym oparte na detekcji fluorescencji. W modelu tym stosowany był plazmid pBACE-GFP kodujący fluorescencyjne białko fuzyjne BACE-GFP (Kinsmen Laboratory of Neurological Research, University of British Columbia, Kanada). Komórki HeLa z nadekspresją genu kodującego białko fuzyjne BACE-GFP transfekowano wobec lipofektaminy za pomocą stereoregularnych oligonukleotydów tiofosforanowych All-R_p skierowanych na BACE mRNA oraz sekwencji kontrolnych. Stwierdzono wyraźną cytotoksyczność podanych oligonukleotydów wobec komórek HeLa. Oligonukleotydy w sposób niespecyficzny obniżały fluorescencję wewnątrz komórek. Nie uzyskano w systemie komórkowym wyników potwierdzających aktywność stereoregularnych oligonukleotydów tiofosforanowych All R_p zgodnie z modelem trypleksowym.

Opracowano enzymatyczną metodę syntezy stereoregularnych oligonukleotydów tiofosforanowych All-R_p o sekwencji homopurynowej. W badaniach tych, stosując odpowiednią matrycę DNA, starter oraz polimerazę Deep Vent exo i α -tiotrifosforany nukleozydów o konfiguracji S_p, przeprowadzono syntezę deoksyrybooligonukleotydu All-R_p-PS o sekwencji 5'-GGAGAAGAGGGA. Wykazano, że polimeraza Deep Vent exo rozpoznaje substraty dATP α S i dGTP α S o konfiguracji S_p i wbudowuje je w łańcuch oligonukleotydowy dając produkt reakcji o oczekiwanej strukturze i zdefiniowanej konfiguracji (All-R_p, test enzymatyczny).

Zbadano wpływ diastereoizomerów ATP α S na aktywność katalityczną 3'-egzonukleazy z osocza ludzkiego inkubowanej w obecności niemodyfikowanego lub tiofosforanowego oligonukleotydu (substraty 3'-egzonukleazy). Wykazano, że ATP α S-S_p jest 2.5-krotnie silniejszym inhibitorem 3'-egzonukleazy z osocza w obecności niemodyfikowanego substratu niż odpowiedni izomer R_p. W obecności substratu tiofosforanowego inhibicja za pomocą izomeru ATP α S-S_p jest 10-krotnie bardziej skuteczna.

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

Podjęto badania nad specyficznością substratową i stereochemią hydrolizy wiązania tiofosforanowego w dupleksach RNA w obecności rybonukleazy DICER. Zaprojektowano i zsyntezowano niemodyfikowane substraty RNA i ich analogi, zawierające stereozdefiniowane wiązania tiofosforanowe (R_p oraz S_p) pomiędzy nukleozydami 2 i 3 lub 3 i 4 od 5'-końca nici sensowej. Zoptymalizowano reakcję hydrolizy natywnych substratów katalizowaną nukleazą DICER.

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

Opracowana w ZChB metoda syntezy N-acylowanych 5'-amidofosforanów nukleozydów została wykorzystana do prac nad poszukiwaniem nowej pochodnej proleku o działaniu przeciwnowotworowym - gemcytabiny (Gemzar), która wykazywałaby lepsze właściwości terapeutyczne od niemodyfikowanego leku oraz umożliwiała jego podawanie doustne. Najlepsze wyniki otrzymano w wyniku bezpośredniego utlenienia oksatiafosfitylowanych pochodnych karboksamidów za pomocą wodoronadtlenku trimetylosililowego z następczą kondensacją z odpowiednio chronioną gemcytabiną wobec DBU (wydajność odblokowanego i oczyszczonego produktu 60-70%). Alternatywne podejścia poprzez utlenianie tiofosforanowych koniugatów gemcytabiny (H₂O₂, OXONE, epitenki) bądź zastosowanie metodologii amidofosforynowej dawały pożądany produkt z niższymi wydajnościami (20-40%).

Z wykorzystaniem metodologii oksatiafosfolanowej zostały otrzymane koniugaty O-tiofosforylowanego kwasu salicylowego z nukleozydami o działaniu przeciwwirusowym (AZT, d4T) z wydajnościami, odpowiednio, 82% i 76%. Ich utlenienie za pomocą nadtlenosiarczanu potasu (OXONE) prowadziło do odpowiednich koniugatów O-fosforylowanego kwasu salicylowego, które wyodrębniono z wydajnością ok. 40%. Badania, mające na celu otrzymanie N-(2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowej) oraz amidofosforynowej pochodnej amidu kwasu O-acylosalicylowego zakończyły się niepowodzeniem.

W ramach współpracy z dr Vania Bernardes Genisson (projekt polsko-francuski LEA) przeprowadzono próbę syntezy koniugatu tiofosforylowanej adenozyyny z hydroksyamidalem w celu otrzymania potencjalnego inhibitora reduktazy mykobakteryjnej, jednakże ze względu na nietrwałość hydroksyamidalu wobec DBU otrzymanie oczekiwanego koniugatu nie było możliwe.

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

Badania w powyższym temacie zostały zakończone i podsumowane w dysertacji doktorskiej Olgi Michalak, która została pomyślnie obroniona w dniu 28.03.2006r.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Polimerów

4. Chemia polimerów heteroorganicznych i biopolimerów.

4.1 *Jonowa i koordynacyjna polimeryzacja cyklicznych eterów i estrów. Kinetyka, mechanizm i zastosowania syntetyczne.*

4.2 *Oddziaływania między polimerami a materiałami nieorganicznymi. Organiczno-nieorganiczne hybrydy zawierające polimery.*

4.3 *Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste zawierające fragmenty hydrofilowe i biodegradowalne. Synteza i metody określania budowy.*

4.4 *Liniowe i gwiaździste poliestry kwasu fosforowego.*

4.5 *Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji.*

4.1 *Jonowa i koordynacyjna polimeryzacja cyklicznych eterów i estrów. Kinetyka, mechanizm i zastosowania syntetyczne.*

Zbadano proces kationowej kopolimeryzacji ϵ -kapolaktonu (CL) i L,L-dilaktydu (LA) w warunkach polimeryzacji wg oryginalnego, opracowanego w naszym zespole, mechanizmu Aktywowanego Monomeru. Wykazano, że podobnie jak w badanym wcześniej procesie kopolimeryzacji wg mechanizmu koordynacyjnego jeden z komonomerów, „szybszy” w homopolimeryzacji, staje się „wolniejszy” w obecności drugiego komonomeru. Połączenie pomiarów kinetyki zużywania komonomerów (przereagowanie CL metodą dylatometryczną a przereagowanie LA metodą polarymetryczną) z analizą produktów metodą spektroskopii masowej MALDI-TOF pozwoliło na ustalenie względnych szybkości propagacji i transestryfikacji. Wyznaczono w ten sposób w jakich warunkach mikrostruktura kopolimerów jest określana poprzez współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji a w jakich poprzez udział reakcji transestryfikacji. Wyniki zawarto w publikacji w J. Polym. Sci.

W kolejnym etapie, wykorzystując uzyskaną wiedzę, opracowano metodę otrzymywania telechelicznych oligodioli – kopolimerów ϵ -kapolaktonu (CL) i L,L-dilaktydu (LA) ze szczególnym naciskiem na możliwość kontroli budowy grup końcowych (pierwszorzędowych grup hydroksylowych w grupach końcowych zawierających jednostkę powtarzalną CL i drugorzędowych grup hydroksylowych w grupach końcowych zawierających jednostkę powtarzalną LA). Uzyskane wyniki będą przedmiotem zgłoszenia patentowego (w przygotowaniu) i publikacji (w przygotowaniu).

Zbadano kinetykę jednoczesnej kopolimeryzacji ϵ -kapolaktonu (CL) i L,L-laktydu {(S,S)-laktydu [(S,S)-LA]} inicjowaną optycznie czynnym inicjatorem, o absolutnej konfiguracji przeciwnej do konfiguracji (S,S)-LA - (R)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylobis(nitrylometilidynie)]-difenolanem izopropoksy glinu [(R)-SBO₂Al-O'Pr]. Wykazano, że $r_{CL} > r_{LA}$ (gdzie r oznacza odpowiedni współczynnik reaktywności). Zaobserwowano więc, po raz pierwszy, zjawisko „odwrócenia reaktywności” komonomerów w odniesieniu do procesu koinicjowanego (S)-SBO₂Al-O'Pr lub inicjatorami achiralnymi, w których $r_{LA} > r_{CL}$.

4.2 *Oddziaływania między polimerami a materiałami nieorganicznymi. Organiczno-nieorganiczne hybrydy zawierające polimery.*

Kontynuowano badanie krystalizacji węglanu wapnia w obecności kopolimerów blokowych zawierających bloki jonowe i niejonowe. Ustalono zależność czasu inhibicji krystalizacji od budowy kopolimeru, a szczególnie udziału grup kwasowych w jonowym fragmencie kopolimeru. Okazało się, że maksymalny czas inhibicji odpowiada takiej strukturze, w której statystycznie co trzecia grupa w bloku poliglicydolowym została przekształcona w grupę kwasową (stopień fosforylacji równy 30%). Porównano średnie odległości pomiędzy jonami Ca⁺² oraz odległości pomiędzy grupami kwasowymi i zaproponowano wyjaśnienie obserwowanego zjawiska, zakładając że wymagana jest szczególna konformacja makrocząsteczki aby kolejna grupa kwasowa mogła znaleźć się na powierzchni powstającego kryształu CaCO₃. Przyczyną natomiast trwałego związania kopolimerów z krystalicznymi cząstkami jest, jak wykazano metodą ³¹P i ¹³C NMR, utworzenie soli wapniowej w grupach kwasowych polimeru blokowego trwale związanego z cząstkami. Temat zostanie przeniesiony do grantu poz. 19 (Grant MNiSW 3 T09A 055 29).

4.3 *Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste zawierające fragmenty hydrofilowe i biodegradowalne. Synteza i metody określania budowy.*

Zbadano kinetykę powstawania kolejnych struktur (**A_xB_y**), podczas tworzenia pierwszej generacji polimerów gwiaździstych, metodą ¹H NMR, SEC oraz MALDI-TOF. Do reakcji użyto związków modelowych, mianowicie eteru monometylowego glikolu sześćcioletowego (MPEG 296; **A**) i eteru diglicydowego glikolu neopentylowego (DGNG; **B**). Reakcję prowadzono w roztworze THF w temperaturze 25°C. Inicjatorem był alkohol an prekursora (RONa). Otrzymane polimery gwiaździste zbudowane były z hydrofilowych ramion oraz z hydrofobowego rdzenia, na którym znajdowały się drugorzędowe grupy hydroksylowe.

W widmach MALDI kolejne struktury gwiazdziste (A_xB_y) dają oddzielne sygnały. Intensywność poszczególnych sygnałów zmienia się wraz z postępem reakcji. Intensywność sygnałów nie zależy od zawartości poszczególnych struktur w mieszaninie reakcyjnej, lecz jest wynikiem wielu różnych czynników mających wpływ na odpowiedź w widmie MALDI. Wzrost masy molowej oraz obecność w cząsteczce grupy epoksydowej powodują zmniejszenie intensywności sygnału. Natomiast występowanie grup hydroksylowych powoduje wzrost intensywności sygnału. Nie dysponowano odpowiednimi modelami polimerów (nie udało się wyodrębnić z mieszaniny reakcyjnej poszczególnych związków), które umożliwiłyby na wyznaczenie współczynników odpowiedzi (porównanie udziałów wagowych i intensywności sygnałów w widmach MALDI) dla związków występujących w mieszaninach. Dlatego też wyznaczono przebieg powstawania i zaniku kolejnych struktur gwiazdzistych przyjmując, że intensywności poszczególnych sygnałów odpowiadają ich udziałom w mieszaninie reakcyjnej, co jest dużym przybliżeniem. Otrzymane zależności porównano z danymi uzyskanymi z analizy chromatogramów (chromatografia żelowa; detekcja RI) – wyznaczenie zawartości prekursora i struktur gwiazdzistych oraz z widm ^1H NMR – oznaczenie zawartości grup hydroksylowych (pierwszo- i drugorzędowych).

4.4 Liniowe i gwiazdziste poliestry kwasu fosforowego.

Temat realizowany jako grant MN i SW poz. 19 (Grant MNiSW 3 T09A 055 29).

4.5 Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji.

Kontynuowano modelowanie reakcji diepoksydów z alkoholami – zarówno poprzez całkowanie numeryczne sformułowanego układu równań kinetycznych, oraz metodą Monte Carlo.

Korzystając z opracowanej w poprzednim roku metody Monte Carlo modelowania ewolucji mikrostruktury łańcuchów w kopolimeryzacji dokonano analizy wpływu reakcji depropagacji na mikrostrukturę, w zależności od czasu prowadzenia procesu oraz warunków początkowych oraz parametrów kinetycznych.

Modelowanie reakcji diepoksydów z alkoholami wykazało, że reakcje cyklizacji wpływają na położenie punktu żelowania w procesie. Żelowanie można skutecznie ograniczyć prowadząc proces przy niskim stężeniu reagentów, które preferuje wewnątrzcząsteczkowe reakcje cyklizacji. Dokonano wstępnych prób fitowania modelowanego procesu numerycznego do wyników doświadczalnych analizowanego procesu.

Modelowanie kopolimeryzacji odwracalnej pozwoliło znaleźć zależność między czasem dochodzenia do równowagi w takim procesie od warunków początkowych oraz parametrów kinetycznych opisujących rozważany proces. Wykazano, że modelowanie Monte Carlo takiego procesu pozwala przewidzieć mikrostrukturę łańcuchów, w tym jej niejednorodność, na różnych stopniach kopolimeryzacji.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Fizyki Polimerów

5. Fizyka polimerów i właściwości układów wieloskładnikowych.

5.1 Struktura i właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych-odkształcenie plastyczne odmian krystalograficznych polipropylenu i materiały wysoko wytrzymałe.

5.2 Nanokawitacja podczas odkształcania polimerów krystalicznych.

5.3 Wytwarzanie i zbadanie właściwości nanoskopowych warstw polimerów, wybranych materiałów organicznych i nanocząstek.

5.4 Badanie właściwości warstw krzemowęglowych wytwarzanych z trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD.

5.5 Wpływ historii termicznej i ciśnienia na splątania i zdolność do krystalizacji polimerów

5.1. Struktura i właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych-odkształcenie plastyczne odmian krystalograficznych polipropylenu i materiały wysoko wytrzymałe.

Zakończono badania odkształcenia plastycznego iPP odmian krystalograficznych β i γ w płaskim stanie odkształcenia w temperaturze pokojowej oraz rozpoczęto badania w temperaturach z zakresu 55-100°C. Poznano pełną sekwencję zdarzeń podczas procesu odkształcania a na jej podstawie zidentyfikowano aktywne mechanizmy deformacji plastycznej. Pokazano, że w przypadku obu odmian krystalograficznych głównym mechanizmem deformacji w temperaturze pokojowej jest tworzenie pasm ścinania w warstwach amorficznych. Propagacja tych pasm prowadzi do niszczenia napotkanych krystalitów i tworzenia w jej miejsce zorientowanej fazy smektycznej oraz amorficznej. W wyższych temperaturach zamiast tworzenia fazy smektycznej powstają nowe kryształy fazy α .

Zbadano zaburzenia orientacji molekularnej wysoko wytrzymałych prętów z polietylenu wysokiej gęstości wskutek wprowadzenia ziaren nano-sadzy. Uzyskano zmniejszenie delaminacji wzdłuż kierunku orientacji prętów.

5.2 Nanokawitacja podczas odkształcania polimerów krystalicznych.

Zbadano zachodzenie zjawiska nanokawitacji polimerów krystalicznych na przykładzie polietylenu dużej gęstości deformowanego poprzez rozciąganie. Potwierdzono, że kawitacje występują podczas deformacji jednoosiowej w tych przypadkach, gdy kryształy polimeru są grube, mało zdefektowane i w rezultacie wytrzymałość fazy amorficznej jest niższa niż odporność kryształów na inicjację deformacji plastycznej przez poślizgi. Typowo, kawitacje inicjowane są w objętości materiału przy naprężeniach ok. 30 MPa. Ich kształt ulega zmianie w trakcie deformacji – z wydłużonego prostopadle do kierunku odkształcenia do wydłużonego w kierunku odkształcenia. Kawitacje ulegają powiększeniu ze wzrostem stopnia deformacji plastycznej. Pokazano, że zmiana kształtu jest spowodowana zmianami w organizacji fazy krystalicznej polimeru. Stwierdzono, że w niektórych przypadkach dziury w polimerze są widoczne już przy bardzo małych deformacjach. Przykładem jest kawitacja występująca w warstwie powierzchniowej (grubości 0,5 mm) kształtek wtryskowych polietylenu, gdzie na skutek uporządkowania lameli powstają warunki do rozerwania fazy amorficznej już przy naprężeniach 0,5 MPa.

5.3. Wytwarzanie i zbadanie właściwości nanoskopowych warstw polimerów, wybranych materiałów organicznych i nanocząstek.

Zakończono badania dynamiki makrocząsteczek w stopie, w warunkach przepływu ścinającego metodą symulacji Monte-Carlo. Symulacje prowadzono metodą CMA (Cooperative Motion Algorithm) w warunkach przepływu Couetta, (miedzy nieoddziałującymi płaskimi ścianami). Zbadano wpływ masy cząsteczkowej, naprężenia ścinającego oraz odległości pomiędzy ścianami na własności statyczne i dynamiczne makrocząsteczek. Badano trzy przypadki; przepływ ustalony, ustalanie się warunków po rozpoczęciu działania naprężenia oraz relaksacja stopu. Dla porównania zbadano również własności zrelaksowanego stopu w spoczynku. Stwierdzono, że dla krótkich łańcuchów ($N < 100$) przepływ ma charakter Newtonowski w szerokim zakresie naprężeń ścinających, natomiast dla długich łańcuchów, już dla małych naprężeń i prędkości przepływu obserwuje się własności nieliniowe, silną deformacją kłębką i skrócenie czasu relaksacji łańcucha. Efekty nieliniowe występują również w pobliżu ścian, i jeśli odległość między nimi staje się porównywalna z promieniem żyrcji łańcucha, deformacja łańcucha wzrasta, a jego czas relaksacji maleje, tym silniej im większe są naprężenia ścinające. Uzyskane wyniki opublikowane zostały w czasopiśmie Polymer.

Zbadano wpływ rodzaju nanorurek węglowych i sposobu ich dyspergowania na właściwości elektryczne i mechaniczne kompozytów z polietylenem o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) (współpraca z

Katedrą Fizyki Molekularnej PŁ, oraz Uniwersytetem w Lyonie i CNRS w Saclay). Badano nanorurki jednościenne (SWCNT) pochodzące z różnych źródeł, oraz nanorurki wielościenne (MWCNT) wytworzone w procesie CVD w Saclay. Jako metodę wytwarzania kompozytów stosowano tzw. metodę *segregated network*, w której nanorurki pokrywają wstępnie powierzchnie granulek polimeru (rozmiar rzędu 100 μm), a warunki procesu wygrzewania i prasowania próbek są tak dobrane, by pozostały one na granicach ziaren. Pozwala to na uzyskanie wysokiego przewodnictwa elektrycznego przy bardzo niskich zawartościach fazy przewodzącej. Stwierdzono, że wstępne dyspergowanie nanorurek w roztworze przy pomocy ultradźwięków pozwala na znaczne (nawet kilkukrotne) obniżenie progu perkolacji i poprawę właściwości mechanicznych. Uzyskano kompozyty przewodzące już przy zawartościach 0,5% (SWCNT) i 0,02% (MWCNT). Dla zoptymalizowanej metody wytwarzania zbadano wpływ zawartości nanorurek na własności elektryczne i mechaniczne. Wyniki przedstawiono w przyjętej do druku publikacji w *J. Appl. Polym. Sci.* oraz przedstawiono na konferencji *Kryształ Molekularne 2006*. Były one również wykorzystane w pracy doktorskiej A. Mierczyńskiej (obronionej na Politechnice Łódzkiej w 2006).

Kontynuowano badania wczesnych stadiów izotermicznej krystalizacji polietylenu przy małym przechłodzeniu (w temp 133-136°C) zachodzącej w kontakcie z modelową atomowo gładką powierzchnią HOPG. Badania morfologiczne przy użyciu techniki AFM dostarczyły bezspornych dowodów, że krystalizacja zachodzi według modelu wzrostu lamelarnego z jednoczesnym pogrubianiem, zaproponowanego przez Hikosakę. Pozwala to również sądzić, że tworzenie uporządkowanych struktur lamelarnych w cienkiej warstwie stopionego polietylenu w bezpośrednim kontakcie z grafitem zachodzi w fazie heksagonalnej. Wyniki opublikowano w czasopiśmie *Polymer* i przedstawiono na specjalistycznej konferencji w Mittelwihr (Francja). Rozpoczęto badania nad ustaleniem wpływu splątania na krystalizację na granicy faz stopiony polimer/ciało stałe dla polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (>3 000 000).

Kontynuowano badania nad otrzymywaniem silnie zorientowanych cienkich warstw półprzewodników organicznych charakteryzujących się dużą ruchliwością ładunku, metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika (*zone casting*). Do badań użyto między innymi: ditiotetrafuwalen (DT-TTF), bis(etylenodioksytetrafuwalen) oraz pochodną perylenu. Uzyskane warstwy charakteryzowały się silną anizotropią absorpcji w zakresie UV-Vis i anizotropią ruchliwości ładunku. Z niektórych warstw otrzymanych na płytkach krzemowych ze 100 nm warstwą tlenku krzemu wytworzono prototypowe tranzystory polowe z elektrodami źródła i drenu napyłconymi na warstwę. Wyniki badań opisano w publikacji przyjętej do druku w *Nonlinear Optics and Quantum Optics*. Pokazano również, że w określonych warunkach nanoszenia warstw metodą *zone casting*, można otrzymywać różnego rodzaju mikrowzory (*patterns*) o periodyczności rzędu mikrometrów. Wyniki te przedstawiono na konferencji w Izraelu.

Rozpoczęto badania nad wytwarzaniem silnie zorientowanych warstw pochodnej ftalocjaniny należącej do grupy dyskotycznych ciekłych kryształów. Zbadano ich strukturę, właściwości optyczne i morfologię. Badania anizotropii absorpcji UV-VIS wykazały, że molekularne kolumny układają się równolegle do kierunku zestalania się warstwy, a nie prostopadle, jak uprzednio stwierdzono dla pochodnych heksabenzokoronenu. Wyniki badań zostały opisane w publikacji wysłanej do druku i przedstawiono na konferencji *Kryształ Molekularne*.

Przeprowadzono wysokotemperaturowe syntezy nanocząstek (NCz) złota, które prowadzą do większych rozmiarów cząstek metalu w porównaniu z syntezami przeprowadzanymi w temperaturze otoczenia. Zastosowano dwa rodzaje prekursorów atomów złota: kwasu tetrachlorozłotowego $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz oksoniowej soli trifosfiny złota $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3]\text{BF}_4$. Syntezy NCz dla obydwu związków odbywały się w obecności ligandu heksadecyloaminy. W przypadku soli oksoniowej amina nie tylko tworzyła monowarstwowe pokrycia NCz, ale brała udział w etapie redukcji związku złota. NCz syntezowane z tego prekursora miały wąski rozkład rozmiarów i wykazywały silniejszą skłonność do samoorganizacji na stałych podłożach niż cząstki z kwasu tetrachlorozłotowego.

5.4 Badanie właściwości warstw krzemogłowych wytwarzanych z trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD.

Reorganizacja pracowni i zakładów naukowych CBMiM spowodowała realizację tego zadania w nowopowstałym Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych.

5.5 Wpływ historii termicznej i ciśnienia na splątania i zdolność do krystalizacji polimerów

Zbadano wpływ historii termicznej na nieizotermiczną krystalizację poli(L-laktydu) (PLA). Krystalizację badano za pomocą DSC i mikroskopii świetlnej. Zimna krystalizacja w czasie ogrzewania PLA od stanu szklistego zależy w dużym stopniu od szybkości ogrzewania. Niemniej jednak, jeśli PLA ochłodzony zostaje ze stanu stopionego do temperatury wyższej niż temperatura zeszklenia, a następnie znowu ogrzewany, to temperatura ta ma istotny wpływ na krystalizację. Obniżenie temperatury, do której PLA został ochłodzony, skutkowało obniżeniem temperatury maksimum egzotermu krystalizacji i zwiększeniem entalpii krystalizacji, wskazując na intensywniejsze zarodkowanie sferolitów. Świadczy to, że zarodki krystalizacji tworzą się podczas ochładzania. Szybkie ogrzewanie PLA ze stanu szklistego skraca czas na wzrost sferolitów a także zmniejsza liczbę zarodków stabilnych w podwyższonej temperaturze. To ostatnie zjawisko zachodzi wskutek ograniczenia rekrytalizacji zarodków utworzonych w niskiej temperaturze oraz zarodkowania na nich wzrostu grubszych i bardziej doskonałych kryształów. Rozpoczęto prace i uruchomiono system programów komputerowych do

symulacji dynamiki molekularnej polimerów (do 300 000 atomów) z 13 typami potencjałów pól siłowych i 11 typami algorytmów integracji pracujący na 4 równoległych procesorach. Zamierzeniami badawczymi są symulacja procesu zarodkowania krystalizacji polimerów na obcych powierzchniach i absorpcja polimerów i kopolimerów jonowych na płaszczyznach krystalograficznych minerałów.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Inżynierii Materiałów Polimerowych

Zakład działa od sierpnia 2006 i powstał z dotychczas istniejącej Samodzielnej Pracowni Syntezy Polimerów, Samodzielnej Pracowni Polimerów Biomedycznych i grupy kierowanej przez prof. A. Wróbla z Zakładu Fizyki Polimerów.

Tematyka prac omówiona w niniejszym sprawozdaniu stanowi tym samym tematykę dotychczasową, realizowaną przez poprzednie zespoły (stąd numeracja zadań).

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.

5.4 Badanie właściwości warstw krzemowęglowych wytwarzanych z trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD.

7.1 Badanie struktury warstw powierzchniowych mikrosfer i oddziaływań z biopolimerami.

7.2 Badania właściwości elektrokinetycznych mikrosfer o pęczniejącej warstwie powierzchniowej w ośrodkach o zmiennym pH i mocy jonowej.

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

Opracowano metodę syntezy kopolimerów chlorometylometylosiloksanu z dimetylosiloksanem. W syntezie wykorzystano proces termodynamicznie kontrolowanego przegrupowania prepolimeru otrzymanego przez hydrolytyczną kopolikondensację chlorometylometylodichlorosilanu z dimetylodichlorosilanem. Otrzymany kopolimer zbadano metodą spektroskopii ^{29}Si NMR. Stwierdzono, że rozkład jednostek siloksanowych w kopolimerze jest statystyczny. Kopolimer będzie służył do syntezy nowych alfa funkcjonalizowanych polisiloksanów.

Zsyntetyzowano octametylo-1,4,-dioksatetrasilacykloheksan, monomer do badań termicznej polimeryzacji CVD polisilaeterów oraz badań domieszkiwania polisilaeterów związkami elektrofilowymi. W pierwszym etapie otrzymano 1,2-dichlorotetrametylodisilan stosując metodę Kumady. Związek ten poddano hydrolytycznej polikondensacji otrzymując zaplanowany monomer, który oczyszczono stosując wysokopróżniową resublimację. Otrzymano nowe katalizatory Pt(0) z wykorzystaniem dendrymerycznych karbosilanów o strukturze $\text{HC}[\text{SiMe}_2\text{C}(\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3]_x$ ($x=0,3$). Katalizatory zastosowano do reakcji hydrosililowania w układach modelowych.

Zmodyfikowano polisiloksanu rozbudowanymi sterycznie podstawnikami karbosilanowymi o strukturze $\text{C}(\text{SiMe}_2\text{R})_3$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{H}, \text{CH}=\text{CH}_2$). Wykorzystano w tym celu boczne grupy funkcyjne polisiloksanu $[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{Br}$ i $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}]$.

Otrzymano nowy karbosilan o strukturze $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, którego grupa funkcyjna jest odsunięta od sterycznie zatłoczonego podstawnika T_{Si} . Umożliwia to zamianę funkcji halogenkowej na drodze podstawienia nukleofilowego na inną grupę reaktywną. Otrzymany związek jest trwały i nie ulega przegrupowaniom typowym dla pochodnych T_{Si} . Wykorzystanie pochodnych $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, umożliwi modyfikację polimerów typu PCV.

Otrzymano karbosilany o strukturze $(\text{HMe}_2\text{Si})_x\text{C}(\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-x}$. Związki te zastosowano do sieciowania oligosiloksanów.

Opracowano syntezę dendrymerów polikarbosilanowych o strukturze regularnej, opartych na gwiazdowych jednostkach trisilowych. Wprowadzenie do zewnętrznej sfery ugrupowań winylowych umożliwiło uzyskanie kompleksu platyny (0) z dendrymerami; zostanie on wykorzystany jako katalizator np. w reakcjach hydrosililowania.

Katalizatory na nośnikach polisiloksanowych (program BIOMAT)

Przeprowadzono syntezę monomerów zawierających funkcyjne grupy winylowe przy atomach krzemu. Otrzymano polimery liniowe zawierające w łańcuchu grupy winylowe metodami polimeryzacji równowagowej mieszaniny oligomerów cyklicznych oraz żyjącej polimeryzacji z otwarciem pierścienia wg mechanizmu anionowego.

Przeprowadzono syntezę polisiloksanów winylowych o strukturach gwiazdy czteroramiennej oraz polimeru hiper-rozgałęzionego i częściowo usieciowanego. Zmodyfikowano polimery liniowe wprowadzając grupy tiolowe (modyfikacja butyltiolem) i fosfinowe (modyfikacja difenylofosfiną). Otrzymane polimery scharakteryzowano za pomocą GPC, NMR oraz DSC.

Na otrzymane polimery naniesiono katalizator palladowy (PdCl_2). Otrzymane kompleksy zostały analizowane pod względem trwałości i aktywności przez użycie w modelowej reakcji Hecka. W reakcji Hecka zostały użyte heterogeniczne kompleksy polisiloksanów: liniowego i gwiaździstego zawierających grupy winylowe oraz liniowego zawierającego grupy tiolowe. Układy katalizatora naniesionego na polisiloksany były aktywne i nadające się do wielokrotnego użycia (zachowując aktywność na poziomie homogenicznego katalizatora $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$).

Przeprowadzono symulacje komputerowe geometrii badanych związków metodami mechaniki molekularnej, metodami półempirycznymi i ab initio. Określone zostały energie tworzenia niektórych kompleksów siloksan-pallad.

3.2 Badania mechanizmów procesów prowadzących do polisiloksanów i ich kopolimerów.

W uzupełnieniu do badań kinetycznych mechanizmu kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklosiloksanów i cyklicznych silaeterów przeprowadzono obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT zasadowości modelowych cyklicznych siloksanów. Obliczono także energie swobodne tworzenia jonów siloksoniowych przez przyłączenie kationu trimetylosililiowego do modelowych siloksanów cyklicznych i liniowych w fazie gazowej i w chlorku metylenu. Obliczone energie pozwoliły na przewidywania dotyczące reaktywności różnych cyklosiloksanów w kationowej polimeryzacji, względnych stężeń jonów sililoksoniowych stanowiących aktywne centra propagacji i względnych szybkości przeniesienia na łańcuch polimeru.

3.3 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.

Opracowano warunki syntezy hybrydowych ciekłych kryształów o rozgałęzionej budowie, które stanowią, ze względu na niski koszt syntezy, alternatywę dla ciekłokrystalicznych cyklosiloksanów. Temperatury przemian fazowych sugerują możliwość wykorzystania ich jako materiałów z optyczną pamięcią.

3.4 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemianowo-polisiloksanowych.

Otrzymano nowy rodzaj sfunkcjonalizowanych hybryd polisiloksanowo-krzemionkowych poddając procesowi zol-żel 3-chloropropylotrietoksylan z tetraetoksylanem. Hydrolityczną kopolikondensację tych monomerów prowadzono wobec czynnika strukturyzacyjnego, co pozwoliło otrzymać mezoporowaty materiał krzemionkowy o jednolitych rozmiarach i elipsoidalnym kształcie ziarna. Materiał był badany metodami adsorpcji BET oraz metodami chemicznymi. Materiał ma dużą powierzchnię i mezopory o średnicy 2,2 nm (wartość średnia). Znaczna część grup 3-chloropropylowych znajduje się na powierzchni i jest dostępna dla zewnętrznego reagenta. Grupy te będą służyć do dalszej modyfikacji materiału krzemionkowego.

5.4 Badanie właściwości warstw krzemowęglowych wytwarzanych z trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD.

Przeprowadzono badania składu elementarnego, struktury chemicznej, niektórych właściwości fizycznych (gęstość) i optycznych (współczynnik załamania światła) oraz właściwości mechanicznych (twardość, sprężystość) warstw krzemowęglowych ($\text{Si}:\text{C}:\text{H}$) nanoszonych z trietylosilanu w selektywnym procesie plazmowym CVD inicjowanym wodorem atomowym generowanym w mikrofalowej plazmie wodorowej. Warstwy były nanoszone na podłoża z krystalicznego krzemu przy różnych temperaturach zmieniających w przedziale 30-400°C. Wyniki badań składu chemicznego warstw $\text{Si}:\text{C}:\text{H}$ wykonane metodami spektroskopii fotoelektronowej XPS, spektroskopii rozpraszania wstecznego Rutherforda RBS i spektroskopii rozpraszania sprężystego jonów niskoenergetycznych ERD wykazały, że wzrost temperatury podłoża (T_s) powoduje spadek udziału węgla i wodoru oraz wzrost udziału krzemu. W świetle wyników badań struktury chemicznej warstw, wykonanych za pomocą spektroskopii XPS i FTIR, stwierdzono, że ze wzrostem T_s następuje drastyczny spadek udziału grup etylosililowych oraz rośnie udział węglkowych wiązań Si-C. Badania właściwości warstw wykazały, że ze wzrostem temperatury podłoża od 30 do 400°C gęstość (ρ), współczynnik załamania światła (n), twardość (H) i moduł sprężystości (E) rosną w następujących przedziałach wartości $\rho=1,3-1,8 \text{ g cm}^{-3}$, $n=1,6-1,9$, $H=2-27 \text{ GPa}$ i $E=17-206 \text{ GPa}$. Zbadano zależności pomiędzy właściwościami a wyznaczonymi parametrami składu elementarnego i struktury warstw. Stwierdzono, że stosunek stężeń atomowych Si/C oraz udział wiązań Si-C są ważnymi parametrami determinującymi właściwości warstw $\text{Si}:\text{C}:\text{H}$. Wzrost wartości tych parametrów powoduje wzrost wartości ρ , n , H i E . Uzyskane wyniki dowodzą, że warstwy nanoszone przy wyższych temperaturach podłoża ($T_s=350-400^\circ\text{C}$) są materiałami silnie usieciowanymi z dominującym udziałem wiązań węglkowych Si-C w sieci i odznaczają się dużą gęstością ($\rho=1,8 \text{ g cm}^{-3}$), wysoką twardością ($H=26-27 \text{ GPa}$) i dużym modułem sprężystości ($E=191-206 \text{ GPa}$).

7.1 Badanie struktury warstw powierzchniowych mikrosfer i oddziaływań z biopolimerami.

Otrzymano makromonomery poliglicydolu metodą polimeryzacji anionowej. Makromonomery o różnej długości łańcucha (DP w zakresie 10-40) scharakteryzowano metodami GPC, MALDI-TOF i ^1H NMR. Opracowano warunki efektywnego odblokowywania grup hydroksylowych zablokowanych grupami etyloetoksyłowymi, z wyeliminowaniem reakcji ubocznych. Makromonomery poliglicydolu rozpuszczalne w wodzie użyto w polimeryzacji emulsyjnej do otrzymania mikrosfer polimerowych. Mikrosfery scharakteryzowano metodami SEM, dynamicznego rozpraszania światła (DLS), oznaczono ładunek mikrosfer metodą miareczkowania

konduktometrycznego. Uzyskano mikrosfery o hydrofilowej powłoce, wzbogaconej w segmenty poliglicydolu. Stwierdzono, że wyższe stężenia powierzchniowej frakcji poliglicydolu uzyskano w wypadku wyższych stężeń makromonomerów użytych do syntezy mikrosfer. Zbadano zależność stabilności mikrosfer w różnych warunkach (w roztworach o różnym pH i sile jonowej). Stabilność mikrosfer oznaczono na podstawie zmian średnicy mikrosfer oraz zmian ruchliwości elektroforetycznej w polu elektrycznym. Stwierdzono, że hydrofilowe mikrosfery są stabilne (brak oznak agregacji lub sedymentacji) w roztworach o $\text{pH} > 2$ oraz w roztworach o stężeniu NaCl niższym niż 0,1 M.

7.2 Badania właściwości elektrokinetycznych mikrosfer o pęczniejącej warstwie powierzchniowej w ośrodkach o zmiennym pH i mocy jonowej.

Zbadano właściwości elektrokinetyczne mikrosfer polimerowych o liczbowo średniej średnicy wynoszącej 270 nm (zmierzonej na podstawie skaningowego mikroskopu elektronowego) i hydrofilowej warstwie powierzchniowej zbudowanej z segmentów poliglicydolu. Jednocześnie, mikrosfery te mają powierzchniowy ładunek ujemny. Zbadano warunki, w jakich warstwa powierzchniowa poliglicydolu jest spęczniona przez cząsteczki wody, a w jakich łańcuchy poliglicydolu agregują, uwalniając cząsteczki wody. Efektem agregacji jest zmniejszenie średnicy mikrosfer. Badania wykazały, że różnica pomiędzy średnicą hydrodynamiczną mikrosfer zmierzona za pomocą dynamicznego rozpraszania światła w wodzie i roztworze NaCl ($c = 10^{-2}$ M) wynosi ok. 5%. Wykazano również, że obecność poliglicydolu i ujemny ładunek powierzchniowy powoduje, że zawiesiny mikrosfer w wodzie i roztworach o różnej sile jonowej (do 10^{-1} M) pozostają stabilne i wzrost temperatury do 60°C nie powoduje agregacji mikrosfer. Ponadto, mikrosfery zawierające poliglicydol wykazują tzw. niższą temperaturę krytyczną, tzn. powyżej temp. granicznej wynoszącej 40°C kurczą się wskutek utraty wody przez powierzchniowe łańcuchy poliglicydolu. Wykazano, że temperatura ta ulega obniżeniu, kiedy mikrosfery są zawieszane w roztworach o zmiennej sile jonowej.

Przeprowadzono również badania mające na celu wyjaśnienie, jak zmienia się ruchliwość elektroforetyczna mikrosfer, a tym samym ładunek mikrosfer, w zależności od zmiennej siły jonowej, pH i temperatury. Wykazano, że ruchliwość elektroforetyczna mikrosfer wzrasta nieznacznie ze wzrostem temperatury natomiast maleje ze wzrostem siły jonowej. W przypadku zawiesin mikrosfer w roztworze o sile jonowej powyżej 10^{-2} M ruchliwość nie ulega zmianie.

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 polimerów syntetycznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektrometrii mas*

Polilaktydy o strukturze gwiazdистой łączą w sobie właściwości polimerów rozgałęzionych, polimerów biodegradowalnych i biogodnych. Jako związki modelowe do optymalizacji warunków analizy techniką MALDI-TOF wybrane zostały dwa polimery o strukturze gwiazdистой: polilaktyd jednoramienny Mn=3100 i polilaktyd pięcioramienny Mn=10000. Kluczowym czynnikiem decydującym o jakości widm MALDI jest dobór odpowiedniej matrycy, w której zawieszany jest analizowany polimer, innej dla każdej grupy polimerów, a także dobór soli dostarczającej kationy do utworzenia cząsteczek polimerowych obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Zbadany został wpływ tych czynników, a także stężenia badanego polimeru na jakość widm MALDI-TOF. Opracowano strategię optymalizacji parametrów aparaturowych i warunków pomiaru. Do wyjaśnienia procesów zachodzących podczas przygotowania próbek do analizy, wykorzystano spektroskopię NMR ciała stałego oraz pomiary DSC.

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

Celem projektu było opracowanie metodologii pozwalającej poprzez tworzenia enancjoselektywnych kompleksów rozdział enancjomerów i określenie czystości optycznej. Układem modelowym był racemiczny (E)-1-(difenylfosfinoilo)pent-3-en-1-ol, łatwo dostępny na drodze prostej i wydajnej syntezy. Związek ten ma tylko jedno centrum stereogeniczne, tak jak większość chiralnych leków, a także zawiera dwie grupy funkcyjne O-H i P=O, które mogą uczestniczyć w specyficznych dla enancjomeru i racematu wewnątrz- i/lub międzycząsteczkowych oddziaływaniach w sieci krystalicznej. Z punktu widzenia spektroskopii NMR w ciele stałym posiada również atrakcyjną sondę (jądro ^{31}P) w sąsiedztwie centrum chiralnego. Udało nam się otrzymać w sposób selektywny inkluzyjny kompleks badanego związku z [(-)(4R,5R)-2,2-dimetylo-a,a,a',a'-tetrafenylo-1,3-dioksolano-4,5-dimetanolem (TADDOL), jako cząsteczką gospodarza. Szczegółowa analiza widm ^{13}C CP/MAS otrzymanych frakcji krystalitów potwierdziła formowanie takiego kompleksu w stosunku 1:1, natomiast różnice w wartościach przesunięć chemicznych na widmach ^{31}P CP/MAS sugerowały możliwość tworzenia się enancjoselektywnych kompleksów. Badane układy były trwale jedynie w fazie skondensowanej, stąd widma ^{31}P zarejestrowane w cieczy nie wykazywały żadnego różnicowania. Uwolnienie (E)-1-(difenylfosfinoilo)pent-3-en-1-olu od chiralnej matrycy doprowadziło do uzyskania czystych enancjomerów, na co jednoznacznie wskazywał pomiar skręcalności właściwej otrzymanych frakcji a także widma ^{31}P CP/MAS. W układach mieszanych, prosta integracja (lub dekonwolucja) sygnałów na widmach ^{31}P CP/MAS prowadzi do określenia enancjomerycznej czystości próbek.

6.3 *Rozwój metodologii badań układów organicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ*

Badanym związkiem był 2-tio-(5,5-dimetylo-1,3,2-dioksafosforinanylo)2-okso-dineopentylo-tiofosforan. Układ ten został wykorzystany do implementacji strategii recouplingu homojądrowego pomiędzy jądrami ^{31}P i określenia zakresu stosowalności metody w warunkach, gdy mamy do czynienia z procesami dynamicznymi w sieci krystalicznej o dużej amplitudzie oraz dużą anizotropią przesunięcia chemicznego (CSA). Badania temperaturowe prowadzone za pomocą spektroskopii NMR w ciele stałym ujawniły dwie różne formy tego związku. Różnice są najbardziej widoczne w widmach ^{31}P CP-MAS. Występowanie przejścia fazowego zostało potwierdzone za pomocą pomiarów DSC oraz pomiarów X-ray w niskich temperaturach. Bardzo ostre przejście fazowe czyni z tej próbki wyjątkowo dobrą sondę temperaturową do niskotemperaturowych badań NMR w ciele stałym. Zaletą naszego systemu jest to, że w celu kalibracji temperatury wykorzystujemy jądro bardzo wysokiej czułości.

REALIZACJA GRANTÓW

Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych MNiSW

- Opracowanie oryginalnej metody syntezy jodku 6-izopropoksykarbonylo-heksen-2-yłowego służącego do wprowadzania górnego łańcucha do prostaglandyn i regioselektywna addycja litopochodnej tiofenolometanofosfonianu do cyklopentenonów (grant nr 4 T09A 047 25, kierownik grantu: prof. M. Mikołajczyk)
- Opracowanie nowej metody syntezy enancjomerycznie czystych monopodstawionych azyrydyn (grant nr 3 T09A 188 27, kierownik grantu: dr W. H. Midura)
- Pierwsza enzymatyczna desymetryzacja prochiralnego sulfotlenku bis-cyanometylowego prowadząca do odpowiedniego monoamidu i monokwasu o ee do 99% (grant nr 3 T09A 166 27, kierownik grantu: doc. P. Kielbasiński)
- Otrzymanie nowych rozpuszczalnych w wodzie kompleksów heksafluoradamantanu z metalami przejściowymi (grant nr 4 T09A 047 25, kierownik grantu: dr M. Zabłocka)
- Opracowanie syntezy optycznie czynnych butenolidów w oparciu o reakcję HWE optycznie czynnych prekursorów (grant nr 3 T09A 083 29, kierownik grantu: dr E. Krawczyk-Sójka)
- Asymetryczna synteza fosfaemieraminy kontrolowana przez chiralną grupę sulfinyłową (grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/01, kierownik grantu: prof. M. Mikołajczyk)
- Izolacja diastereoizomerycznie czystych siarczynów fosfoninów i tiofosfonianów pochodnych diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-fenyletylo)]benzylo-2-naftolu (grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/02, kierownik grantu: prof. J. Drabowicz)
- Zbadanie stereochemii enzymatycznego utlenienia za pomocą chloroperoksydazy ditiofosforanu O-metylo-O-nitrofenylo-S-metyloвого (grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/03, kierownik grantu: doc. P. Kielbasiński)
- Wykazanie różnic konformacji pierścienia cukrowego, położonego w pozycji 3' do wiązania internukleotydowego w porównaniu z analogicznymi metanofosfonianami i metanotiofosfonianami badaniami NMR w roztworze diastereomerów dinukleotydu ($U_{PMe(Se)C}^{2-Ome}$) (mgr M. Bukowiecka-Matusiak, mgr M. Góra; Grant MNiSzW nr 4 T09A 073 25, kierownik – dr hab. L. Woźniak).
- Zsyntezowanie aktywnych pochodnych 1-alfa-metylo-2,3,4-O,O-triacetylo-D-mannozydu zawierających w pozycji 6-O grupy: N,N'-tetraizopropyl-O-(2-cyanoetylo)amidofosforynową, 2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanową oraz 2-tiono-1,3,2-ditiafosfolanową, które posłużyły jako syntony do wprowadzania ligandu 6-O-mannozydowego w pozycję 3'-O naturalnych nukleozydów, oraz w pozycję 5'-O oligonukleotydów (mgr M. Deka; Grant MNiSzW nr 3 P04B 008 25, kierownik – prof. A. Okruszek).
- Zastosowanie stereoregularnego oligonukleotydu (All-Rp-PS)-d(GAGGAAAGAGAG) wyznakowanego na 5' końcu znacznikiem fluorescencyjnym BHQ (black hole quencher) oraz komplementarne fragmenty wyznakowane fluoresceiną dla potwierdzenia wyników wcześniejszych badań typu FRET wskazujących na równoległą orientację w/w nici (dr M. Janicka, prof. W. J. Stec; Grant MNiSzW nr 3 T09A 072 26, kierownik – dr P. Guga).
- Opracowanie nowej metody otrzymywania estrów funkcjonalizowanych monotiohipofosforanów trialkilowych, analogów 5'-O-difosforanów nukleozydowych zawierających wiązanie P-P (mgr D. Błaziak; Grant MNiSzW nr 3 T09A 059 28, kierownik – prof. W. J. Stec).
- Wykazanie, na populacji 80 pacjentów, wpływu zakażenia *Helicobacter pylori* na obniżenie poziomu ekspresji proapoptotycznego białka FHIT i receptora somatostatyny podtypu 3 (SSTR3) (dr K. Stec-Michalska, mgr Ł. Pęczek; Grant MNiSzW nr 2 P05B 117 28, kierownik – prof. B. Nawrot).
- Określenie warunków transportu dokomórkowego znakowanych fluorescencyjnie adenozyntrofosforanów AppBODIPY i GpppBODIPY oraz ustalenie wewnątrzkomórkowej lokalizacji tych połączeń (mgr R. Pęcherzewska; Grant MNiSzW nr 2 P04A 079 29, kierownik – dr A. Krakowiak).
- Wykazanie możliwości manipulacji aktywnością symetrycznych dupleksów siRNA poprzez wprowadzenie jednostek dihydrourydyny i 2'-tiourydyny na końcach dupleksu oraz wykazanie dużego wpływu tiokarbonyłowego analogu urydyny na strukturę dupleksu siRNA zawierającego parę typu *wobble* (mgr K. Sipa, mgr J. Kaźmierczak; Grant ICGEB CRP/04/20, kierownik – prof. B. Nawrot).
- Opracowanie warunków, w których polimeryzacja metakrylanu metylu wg mechanizmu ATRP w cieczach jonowych przebiega jako proces kontrolowany. (Grant MNiSzW 4 T09A 142 24 - kierownik grantu prof. dr hab. Przemysław Kubisa).
- Ustalenie zależności zdolności do depropagacji polilaktydu od budowy grup końcowych. Depropagacja rozpoczyna się od grup hydroksylowych. Bardziej trwałe są łańcuchy zakończone grupami karboksylowymi. (Grant zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001 - kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek).
- Otrzymanie trwałych stereokompleksów polilaktydów gwiaździstych o dużej liczbie ramion (24,32), które po stopieniu krystalizują wyłącznie jako stereokompleksy, tzn. nie są zanieczyszczone homo-krystalitami. (Grant MNiSzW 3 T09A 002 27 – kierownik grantu dr Tadeusz Biela).
- Opracowanie metody bezpośredniego sfunkcjonalizowania poli(glikolu etylenowego) przez wbudowanie estrów kwasów fosfonowych w anionowej polimeryzacji-addycji. (Grant MNiSzW 3 T09A 055 29 - kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek).
- Wykazanie, na podstawie analizy widm MALDI-TOF, że kationowej polimeryzacji 5-członowych cyklicznych eterów podstawionych grupą hydroksylową towarzyszy reakcja odwodnienia. (Grant MNiSzW 1 T09A 076 30 - kierownik grantu dr Melania Bednarek).
- Opracowanie metody eksfoliacji nanoglinek w nanokompozytach polimerowych poprzez wprowadzenie promotorów eksfoliacji. (grant PBZ-KBN 070/T09/2001 kier. A. Gałęski)
- Wykazanie, że wtrącenia poliizoprenu w amorficznej matrycy PLLA stanowią efektywne inicjatory rys naprężeniowych i prowadzą do zwiększenia zdolności układu do zlokalizowanej plastycznej deformacji oraz

opracowanie nanokompozytów polilaktydowych z pełną eksfoliacją nanoglinki. (grant MNiSW 095/T08/2003 kier. A. Gałęski)

- Synteza nanocząstek złota w warunkach wysokotemperaturowych stabilizowanych alifatycznymi aminami i tiolami z końcowymi grupami funkcyjnymi. (grant MNiSW 3 T08E 022 28 kier. P. Uznański)
- Zaproponowanie nowego sposobu korekcji danych doświadczalnych umożliwiających wiarygodne określenie właściwości sprężystych polimerów częściowo krystalicznych techniką nanoindentacji. (grant MNiSW 3 T08E 007 28, kier. Z. Bartczak)
- Zbadanie właściwości mechaniczne kompozytów PLA z naturalnymi napelniającymi pochodzącymi z ubocznych produktów rolnych, plew owsianych, łupin ziaren kakaowych i wyłoków jabłkowych. (grant promotorski MNiSW 3 T08E 016 28, kier. E. Piórkowska)
- Wytworzenie układów, opartych o polipropylen, szybko krystalizujących, o dobrych właściwościach mechanicznych. (grant MNiSW 3 T08E 059 29 kier. E. Piórkowska)
- Pokazanie, że homogeniczne zarodkowanie we wtrąceniach izotaktycznego polipropylenu o rozmiarach nanometrowych prowadzi do krystalizacji w formie smektycznej. (grant promotorski MNiSW 3 T08E 042 30, kier. E. Piórkowska)
- Poznanie pełnej sekwencji zdarzeń podczas procesu odkształcania oraz zidentyfikowanie aktywnych mikromechanizmów odkształcania plastycznego odmian krystalograficznych α i β iPP w płaskim stanie odkształcania od temperatury pokojowej do 100°C. (grant promotorski MNiSW 3 T08E 008 30, kier. A. Gałęski)
- Opracowanie metody wytwarzania rusztowań do hodowli komórkowych na drodze kontrolowanego „stapiania” krystalicznych i amorficznych mikrocząstek z biodegradowalnych poliestrów (Grant zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001, kier. zadania: prof. dr hab. S. Słomkowski)
- Opracowanie sposobu modyfikacji nano- i mikrokrzemionki na wypełnienia rusztowań do hodowli osteoblastów, umożliwiającego kontrolę właściwości hydrofilowo-hydrofobowych powierzchni cząstek. (Grant MNiSW 3 T08E 069, kierownik grantu: prof. dr hab. S. Słomkowski).
- Opracowanie metody efektywnego odblokowywania grup hydroksylowych w makromonomerach α -tert-butoxy-winylobenzylpoli(etyloetoksy eteru glicydołu) z wyeliminowaniem reakcji ubocznych (Grant MNiSW N507 111 31/2694, kierownik grantu: dr T. Basińska).
- Opracowanie syntezy biobójczego żelu krzemionkowo-siloksanowego zawierającego czwartorzędowe grupy amoniowe związane z polisiloksanem (Grant MNiSW 3 T09B 069 26, kierownik grantu: prof. dr hab. J. Chojnowski).
- Zbadanie kinetyki kopolimeryzacji trimetylotriwinylocyklotrisiloksanu z heksametylocyklotrisilo-ksanem, inicjowanej BuLi w THF przy różnych proporcjach monomerów i w różnych temperaturach. Wyznaczenie stałych szybkości poszczególnych reakcji propagacji i współczynników reaktywności monomerów przyjmując kinetyczny model Markowa 1 rzędu (Grant MNiSW 3 T09A 073 26, kierownik grantu: doc. dr hab. M. Cypryk).
- Otrzymanie serii kilkunastu ciekłych kryształów poprzez reakcję hydrosililowania żywicy QM z kilkoma niskocząsteczkowymi mezogenami. Zbadanie ich podstawowe właściwości ciekłokrystaliczne i rozpoczęcie badania właściwości elektrooptycznych. (Grant MNiSW 3 T09B 040 28, kier. grantu: dr T. Ganicz).
- Otrzymanie nowych sfunkcjonalizowanych dendrymerów karbosilanowych-potencjalnych nośników katalizatorów metaloorganicznych (Grant zamawiany PBZ-KBN-118/T09/02, Kierownik zadania: prof. dr hab. J. Chojnowski).
- Zbadanie wpływu temperatury podłoża na strukturę chemiczną warstw SiCN nanoszonych w selektywnym procesie plazmowym CVD (Grant MNiSW 3 T08C 007 28, kierownik grantu: prof. dr hab. A.M. Wróbel).
- Wykorzystanie spektroskopii NMR w cieple stałym do badań strukturalnych biomolekuł (modyfikowane aminokwasy, peptydy, nukleotydy) (Grant MNiSW 3 T09A 173 27, kierownik grantu: prof. dr hab. M. Potrzebowski).
- Opracowanie efektywnej metody fosfitylacji aminoalkoholi bez blokowania funkcji aminowej poprzez zastosowanie związków trikoordynacyjnego atomu fosforu (Grant MNiSW 1 T09A 139 30, kierownik grantu: dr W. Dąbkowski).

BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

GRANTY MNiSW

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

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

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

W badaniach nad syntezą misoprostolu przeprowadzono addycję pochodnej litowej tiofenylometanofosfonianu dimetylowego do optycznie czynnej pochodnej cykloheksylidenowej 4,5-dihydroksycyklopentenonu. W jej wyniku powstał produkt 1,4-addycji w postaci mieszaniny diastereomerów z wydajnością 46%. Jednak próby użycia otrzymanego fosfonianu w reakcji z aldehydem walerianowym w celu wprowadzenia dolnego łańcucha misoprostolu zakończyły się niepowodzeniem.

Opracowano oryginalną i prostszą syntezę odpowiedniego jodku allilowego służącego do wprowadzania górnego łańcucha latanoprostu. Okazało się jednak, że w reakcji z anionem pochodnej kamfory i 4,5-dihydroksy-3-heksylocyklopentanonu nie daje on spodziewanego produktu alkilowania. Przeprowadzono próby wprowadzenia górnego łańcucha prostanoidów w reakcji Hornera. W tym celu w modelowym 2-fosforylo-3-fosforylometylocyklopentenonie zredukowano podwójne wiązanie. Tak utworzony, nasycony ketofosfonian w reakcji z pentanalem dostarczył wydajnie odpowiednią olefinę. Przeprowadzono również próby rozszczepienia wiązania C-O w pozycji 5 z jednoczesnym usunięciem ugrupowania ketalowego. W tym celu otrzymaną wcześniej modelową pochodną kamfory i 4,5-dihydroksy-3-heksylocyklopentanonu poddano reakcji z amalgamatem glinu otrzymując 4-hydroksy-3-heksylocyklopentanon z dobrą wydajnością.

Zsyntetyzowano 5-metylo-5-O-tert-butanodimetylosililoheptanal będący substratem do wprowadzenia syntonu dolnego łańcucha w syntezie mizoprostolu.

Zsyntetyzowano 3-fosforylometylocykloheksenon w reakcji cykloheksenonu z anionem (fenyloselenylo)metylofosfonianowym i następczej eliminacji kwasu fenyloselenenowego.

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

(Kierownik grantu: dr Halina Midura)

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

Kontynuowano badania dotyczące użyteczności w syntezie asymetrycznej zsyntetyzowanego ostatnio ylidu (S)-p-tolilosufinylo-metylo dimetylosulfoniowego. Stwierdzono, że cyklopropanowanie za pomocą tego ylidu winylowych fosfonianów przebiega z wysoką (88:12) stereoselekcją facjalną. W przypadku (1-etoksykarbonylo)winylofosfonianu dietylowego diastereoselekcja reakcji zależy od rozpuszczalnika i w najlepszym przypadku wynosi 92.5:7.5. Natomiast zastosowanie optycznie czynnego (1-p-tolilosufinylo)-winylofosfonianu dietylowego prowadzi do otrzymania jedynie *trans*-izomerów odpowiedniego cyklopropanu.

Ylid (S)-p-tolilosufinylo-metylo dimetylosulfoniowy wykorzystano również w asymetrycznym azyrydowaniu. W reakcji z N-tosylo iminami otrzymano odpowiednio sulfinylo-azyrydyny z pełną enancjo- i diastereoselekcją. W wyniku desulfuracji otrzymano optycznie czyste 2-podstawione azyrydyny i ustalono ich konfigurację absolutną oraz zaproponowano prawdopodobny mechanizm zapewniający tak wysoką stereoselekcję reakcji.

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

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

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

Na podstawie przeprowadzonych uprzednio badań nad katalizowanym lipazami kinetycznym rozdziałem racemicznych hydroksymetylofosfinianów oraz ich P-boranowych analogów stwierdzono, że stereoselektywne rozpoznanie poszczególnych enancjomerów jest odmienne dla każdego z tych typów związków. W celu wyjaśnienia obserwowanych różnic przeprowadzono modelowanie molekularne dla lipazy z *Candida antarctica* oraz dwóch substratów: obu enancjomerów fenylo(hydroksymetylo)fosfinianu O-izopropylowego (których struktury określono rentgenograficznie) oraz obu enancjomerów odpowiedniego P-boranu fenylo(hydroksymetylo)izopropoksyfosfiny. Jego wyniki pozwoliły wyraźnie określić, który z enancjomerów poszczególnych substratów powinien być preferencyjnie przekształcony przez enzym i

okazały się w pełni zgodne z uzyskanymi rezultatami doświadczalnymi. Wyniki te będą przedmiotem przygotowywanej publikacji.

Zbadano reakcję enzymatycznej desymetryzacji sulfotlenku bis-cyjnaometylowego przy zastosowaniu szerokiej gamy nitrylaz oraz preparatów komórkowych (freeze dried Cells of *Rhodococcus erythropolis*). Stwierdzono, że reakcje przebiegają w sposób zróżnicowany, zależny od typu zastosowanej hydrolazy nitrylowej. Część z zastosowanych enzymów prowadziła do preferencyjnego tworzenia monoamidu – a więc działała jako NH-azy – część zaś prowadziła do tworzenia monokwasu – a więc działała jak typowe nitrylasy. Enancjomeryczne nadmiary produktów wahały się od 10 do 99%. Co ciekawe, w szeregu przypadków otrzymywano w tej samej reakcji zarówno monoamid jaki monokwas. Analiza rentgenograficzna każdego typu produktu pozwoliła określić ich absolutne konfiguracje oraz stereochemię poszczególnych etapów hydrolizy, co z kolei umożliwiło wyciągnięcie wniosków dotyczących mechanizmów badanych przemian. Warto podkreślić, że praca ta stanowi pierwszą próbę enzymatycznej desymetryzacji bis-nitryli, w którym centrum prostereogeniczne ulokowane jest na heteroatomie – w tym przypadku na atomie siarki.

4. Grant MNiSzW nr 4 T09A 047 25 pt.: „Nowe ligandy fosforo-azotowe - synteza i wykorzystanie w reakcjach katalitycznych”

(Kierownik grantu: dr Maria Zabłocka)

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

Kontynuowano badania nad otrzymaniem dwuzębnych β -iminofosfinowych ligandów w formie enancjomerycznie czystej i zastosowaniu ich w reakcjach asymetrycznego uwodornienia ketonów. Otrzymano serię racemicznych oraz enancjomerycznie czystych iminofosforano-fosfinowych. Zostały także otrzymane ich rutenowe kompleksy, a struktury większości z nich potwierdzono analizą rentgenograficzną. Aktywność katalityczna kompleksów zarówno racemicznych jak enancjomerycznie czystych była testowana w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera.

5. Grant MNiSzW nr 3 T09A 083 29 pt.: „Związki fosforo-organiczne - prekursorzy wybranych połączeń heterocyklicznych o zdefiniowanej stereochemii”

(Kierownik grantu: dr Ewa Krawczyk-Sójka)

Grant realizowany od 5 grudnia 2005 do 4 grudnia 2008 r.

Zbadano wpływ struktury enolofosforanów, na sens asymetrycznej indukcji w procesie stereoselektywnej epoksydacji tych związków przy zastosowaniu chiralnego osko kompleksu katalizatora manganowego. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano mechanistyczny przebieg reakcji katalitycznego utleniania enolofosforanów prowadzącej do otrzymania obu enancjomerów α -hydroksyketonów przy udziale tego samego katalizatora. Całość wyników została opublikowana. Wykorzystano acykliczne, optycznie czynne α -hydroksyketony w syntezie optycznie czynnych butenolidów, stosując wewnątrzcząsteczkową reakcję HWE. Wyniki te (po określeniu konfiguracji absolutnej butenolidów) będą przedmiotem publikacji.

6. Grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/01 pt.: „Asymetryczna synteza kwasów β -aminofosfonowych i cyclopentenonowych prostanoidów”

(Kierownik grantu: prof. dr Marian Mikołajczyk)

Grant realizowany od 24 maja 2006 do 23 maja 2009 r.

W reakcji addycji anionu metanofosfonianu dietylowego do (S)-(+)-p-toluenosulfiniminy pochodnej aldehydu cjanomonowego uzyskano z wyd. 80% mieszaninę ($S_S C_R$) i ($S_S C_S$) odpowiednich fosforylowanych sulfamidów w stosunku 8:1. Mieszaninę tych adduktów poddano ozonolizie uzyskując oba diastereoizomery β -fosforylowanych γ -hydroxysulfamidów (stosunek 8:1). W reakcji mesylowania z $MeSO_2Cl/Et_3N$ funkcję hydroksylową zamieniono na grupę mesylową i poddano ją redukcji z borowodorkiem litowo-NN-dimetyloaminowym uzyskując mieszaninę kompleksów borowodorkowych γ -dimetylamino- β -sulfinyloaminofosfonianu dietylowego. Kwasowa hydroliza (aq HCl/ Δ) doprowadziła do otrzymania chlorowodorku kwasu β -amino- γ -NN-dimetyloaminofosfonowego – prekursora fosfoemieriaminy.

Opracowano syntezę optycznie czynnego fitoprostanu B_1 typu I wychodząc z 3-(dimetoksy)fosforylometylocyklopent-2-enonu. W pierwszym etapie w wyniku reakcji alkilowania anionu metylofosfonianowego cyklopent-2-enonu estrem metylowym kwasu 8-bromooktanowego otrzymano produkt alkilowania w pozycji 2 pierścienia cyklopentenu. Następnie reakcja Hornera-Wittiga z optycznie czynnym zablokowanym 2-hydroksybutanalem i odblokowanie funkcji hydroksylowej dało optycznie czynny fitoprostan B_1 typu I.

7. Grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/02 pt.: „Wybrane połączenia heteroorganiczne jako nowe chiralne substancje pomocnicze i nieracemiczne katalizatory w syntezie asymetrycznej oraz ligandy w chiralnych odczynnikach przesunięcia chemicznego”

(Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 24 maja 2006 do 23 maja 2009 r.

W reakcji chlorku tionylu i diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-feniloetylo)]benzylo-2-naftolu otrzymano (w zależności od warunków reakcji) odpowiedni diastereoizomeryczny amidosiarczyn o diastereoizomerycznych nadmiarach rzędu 30-40% i wydajnościach chemicznych powyżej 80%. Czyste diastereoizomery wyizolowano (z niskimi wydajnościami chemicznymi) na drodze chromatografii kolumnowej powstających mieszanin diastereoizomerycznych lub ich częściowego rozpuszczenia w odpowiednio dobranym układzie rozpuszczalników. Zaobserwowano, że ten drugi proces jest wspomagany przez działanie ultradźwięków na heterogeniczną zawiesinę amidosiarczynu w układzie rozpuszczalników. Zmierzono widma dichroizmu kołowego (CD) dla wyizolowanych czystych diastereoizomerów. Ich charakter skorelowano z absolutną konfiguracją wokół sulfinylowego atomu siarki. Stało się to możliwe po krystalograficznym oznaczeniu absolutnej konfiguracji wokół sulfinylowego atomu siarki dla jednego z wyizolowanych diastereoizomerów. W reakcji z odczynnikami Grignarda otrzymany amidosiarczyn został przeprowadzony w odpowiednie diastereoizomeryczne sulfonamidy. Zaobserwowano, że chemiczna trwałość tworzących się układów sulfamidowych zależy w bardzo istotnym stopniu od charakteru podstawnika węglowodorowego związanego z sulfinylowym atomem siarki. Modelowe eksperymenty wykazały, że reakcje otrzymanych sulfonamidów z wybranymi alkoholami w obecności kwasu trifluorooctowego prowadzą do odpowiednich estrów sulfonowych. W reakcjach z odczynnikami litoorganicznymi powstają natomiast mieszaniny produktów, w których nie udało się zidentyfikować oczekiwanych sulfotlenków.

Próba syntezy optycznie czynnej n-butylo-fenilo-metylo-fosfiny (prowadzona bez izolacji pośrednich połączeń) poprzez potraktowanie powstającego *in situ*, w reakcji fenylodichlorofosfiny i diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-feniloetylo)]benzylo-2-naftolu, diastereoizomerycznego amidofosfininu kolejno jodkiem metylomagnezowym i n-butylolem zakończyły się niepowodzeniem. Natomiast utlenienie tego amidofosfininu, powstającego *in situ* w reakcji fenylodichlorofosfiny i soli bromomagnezowej diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-feniloetylo)]benzylo-2-naftolu, jodozobenzenu (w reakcjach prowadzonych ponownie bez izolacji pośrednich połączeń) dało diastereoizomerycznie czysty amidofosfonian, który udało się wyizolować z bardzo niską wydajnością chemiczną poprzez krystalizację surowej mieszaniny reakcyjnej. Ze znacznie lepszymi wydajnościami chemicznymi ten diastereoizomerycznie czysty amidofosfonian otrzymano w reakcji utleniania odpowiedniego diastereoizomerycznie czystego amidotiofosfininu za pomocą jodozobenzenu. Diastereoizomerycznie czysty amidotiofosfonian otrzymano przy wykorzystaniu dwóch procedur. Pierwsza z nich jest oparta na addycji siarki do opisanego powyżej amidofosfininu, natomiast druga wykorzystuje reakcję dichloru kwasu fenylotiofosfonowego z solą sodową diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-feniloetylo)]benzylo-2-naftolu w obecności jednego równoważnika trietyloaminy. Stwierdzono, że w zależności od warunków w reakcji tej tworzy się początkowo mieszanina diastereoizomerów (o różnym składzie diastereoizomerycznym), która wolno epimeryzuje dając jako końcowy produkt diastereoizomerycznie czysty amidotiofosfonian, dla którego oznaczono absolutną konfigurację wokół stereogenicznego atomu fosforu metodą rentgenograficzną. Otrzymany amidotiofosfonian odznacza się bardzo dużą trwałością chemiczną. Nie reaguje np. z ciekłym amoniakiem, nie ulega reakcji hydrolizy w układzie woda/ chlorek amonu. Nie zaobserwowano również jego reakcji z 10-ciokrotnym nadmiarem jodku metylomagnezowego. Wstępne eksperymenty nad syntezą optycznie czynnego 1-[α -N-p-tolilosulfinylo]benzylo-2-naftolu w reakcji odpowiedniego N-alkilidenosulfonamidu z 2-naftolem nie dały oczekiwanych produktów. Natomiast wstępne eksperymenty nad syntezą 1-[α -N-t-butylofenylofosfinylo]benzylo-2-naftolu w reakcji t-butylofenylofosfinamidu z benzaldehydem i 2-naftolem wykazały tworzenie się spodziewanego produktu.

8. Grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/03 pt.: „Nowe podejścia do katalizowanych enzymami syntez chiralnych nieracemicznych związków heteroorganicznych”

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

Grant realizowany od 24 maja 2006 do 23 maja 2009 r.

Zbadano stereochemię reakcji utleniania za pomocą chloroperoksydazy ditiofosforanu O-metylo-O-p-nitrofenylo-S-metylowego do tiofosforanu O-metylo-O-p-nitrofenylo-S-metylowego. Stwierdzono, że reakcja ta przebiega z retencją konfiguracji na atomie fosforu. Okazało się również, że strukturalny analog powyższego substratu, tiofosforan O-metylo-O-p-nitrofenylo-O-metylowy, nie ulega w podobnych warunkach utlenieniu do odpowiedniego fosforanu.

Zgodnie z harmonogramem pracy zsyntetyzowano substraty dla reakcji enzymatycznego kinetycznego rozdziału oraz desymetryzacji - odpowiednio racemiczny sulfotlenek metylo- 2-hydroksymetylofenylo-

oraz prochiralny sulfotlenek bis(2-hydroksymetylofenylowy). Wstępne badania reakcji ich acetylowania w obecności pięciu wybranych lipaz wykazały, że zarówno kinetyczny rozdział racemicznego substratu jak i desymetryzacja substratu prochiralnego przebiegają z umiarkowaną stereoselektywnością dając produkty o nadmiarach enancjomerycznych rzędu 50%.

Próby zastosowania subtylizyny Carlsberga do stereoselektywnej hydrolizy i aminolizy prostych estrów sulfinowych, zawierających podstawniki O-alkilowe i podstawnik O-p-chlorofenylowy, zakończyły się niepowodzeniem - wyodrębniano zawsze nieprzereagowane substraty. Z kolei, podejście zakładające użycie jako substratów bardziej reaktywnych estrów sulfinowych, zawierających lepsze grupy opuszczające, np. p-toluenosulfonianów 2,2,2-trifluoroetylowego, 2,2,2-trichloroetylowego i p-nitrofenylowego, nie zostało zrealizowane z uwagi na niemożność zsyntetyzowania tych substratów w postaci chemicznie czystej. W reakcjach chlorku p-toluenosulfinylowego z odpowiednimi alkoholami dwa pierwsze związki tworzyły się w mieszaninie z niedającymi się oddzielić produktami przegrupowania - odpowiednimi sulfonami, trzeci zaś ulegał natychmiastowej hydrolizie przy próbach oczyszczania. Planuje się zastosowanie jako substratów odpowiednich tiolosulfonianów.

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

(Kierownik grantu: dr hab. Lucyna Woźniak)

Grant realizowany od 21 sierpnia 2003 do 31 stycznia 2007 r.

Przeprowadzono badania strukturalne diastereomerów dinukleotydu ($U_{PMe(Se)C}^{2-Ome}$) metodami NMR w roztworze i porównano ich właściwości z analogicznymi metanofosfonianami i metanotiofosfonianami. Wykazano różnice konformacji pierścienia cukrowego położonego w pozycji 3' do wiązania internukleotydowego, szczególnie wyraźne dla diastereomeru Sp. Wykonano syntezę diastereomerów dinukleotydu $T_{PMe(Se)T}$, które poddano krystalizacji stosując metodę kapilarną w temperaturze 4°C, w parach dwóch rozpuszczalników, w atmosferze gazu obojętnego. Uzyskane kryształy nie nadawały się jednak do analizy z uwagi na bezpostaciowy osad znajdujący się na ich powierzchni.

10. Grant MNiSzW nr 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 2007 r.

Zsyntezowano aktywne pochodne 1- α -metylo-2,3,4-O,O,O-triacetylo-D-mannozydu zawierającw w pozycji 6-O grupy: *N,N'*-tetraizopropyl-O-(2-cyanoetylo)amidofosforynową, 2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanową oraz 2-tiono-1,3,2-ditiafosfolanową. Syntezę w/w połączeń zrealizowano poprzez selektywne 6-O-dimetoksytrytylowanie wyjściowego mannozydu, acetylowanie drugorzędowych grup hydroksylowych, usunięcie grupy dimetoksytrytylowej i wprowadzenie fosforoorganicznego prekursora w pozycję 6-O. Otrzymane związki posłużyły jako syntony do alternatywnego wprowadzania ligandu 6-O-mannozydowego za pośrednictwem wiązań, odpowiednio, fosfodiestrowych, tiofosforanowych oraz ditiofosforanowych w pozycję 3'-O naturalnych nukleozydów, oraz w pozycję 5'-O oligonukleotydów. Warunki reakcji w/w syntonów z grupą 5'-OH oligonukleotydów zsyntezowanych metodą amidofosforynową na nośniku LCAA CPG opracowano dla dinukleotydu tymidynowego, a następnie zastosowano praktycznie w syntezie koniugatów 5'-O-mannozydowych oligonukleotydu d(5'-GAA TCA GAC AAG TTC TTC ACT). Otrzymane koniugaty stanowią nici sensowe hybrydowego siRNA skierowanego na inhibicję biosyntezy białka BACE (eksperymenty biologiczne będą wykonane we współpracującym zespole prof. B.Nawrot).

11. Grant MNiSzW 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 orientacją nici Hoogsteena w trypleksie RNA/(All-R_p-PS)-DNA/RNA. Stosując stereoregularny oligonukleotyd (All-R_p-PS)-d(GAGGAAAGAGAG) wyznakowany na 5' końcu znacznikiem fluorescencyjnym BHQ (*black hole quencher*) oraz komplementarne fragmenty wyznakowane

fluoresceiną potwierdzono wyniki wcześniejszych badań typu FRET wskazujące na równoległą orientację w/w nici.

Kontynuowano badania krystalograficzne trypleksu (All-Rp-PS)-d(GA_{PS6}GAAGAG) + 2x (2'OMe) CUCUUCUC. W preparatach pozostawionych do krystalizacji jeszcze w 2005r. zaobserwowano nowe formy krystaliczne, ale podczas badań na synchrotronie nie uzyskano rozdzielczości wyższej niż 6Å. We współpracy z prof. M.Egli (Vanderbilt University) podjęto próbę uzyskania kryształu zawierającego jako element strukturalny trypleksu chimeryczny oligonukleotyd (All-Rp-PS)AGAG(PO)CGCGC. Pomimo licznych prób, nie udało się jednak uzyskać jego krystalicznych trypleksów z odpowiednimi matrycami.

Do badań strukturalnych metodą ¹H NMR zsyntezowano oligonukleotyd (All-Rp-PS)-d(GAGAAA) i określono trwałość termodynamiczną jego trypleksów z odpowiednimi cząsteczkami RNA.

Widma CD równomolowej mieszaniny (All-Rp-PS)dA₁₂/U₁₂ oraz pomiary temperatur mięknienia (T_m) mieszaniny (All-Rp-PS)-d(GAGGAAAGAGAG) i matrycy RNA komplementarnej w sensie oddziaływań Hoogsteena sugerowały tworzenie się termicznie trwałego dupleksu równoległego stabilizowanego wiązaniami Hoogsteena. Wyniki te potwierdzono stosując oligonukleotydy (All-Rp-PS)-d(GAGGAAAGAGAG) znakowany na 5' końcu resztą BHQ oraz znakowane fluoresceiną matryce (2'OMe)-CUCUUUCUCUC-FL i (2'OMe)-FL-CUCUUUCUCUC. Stwierdzono, że podczas dysocjacji termicznej dupleksu przy pH 7,4 obie nici pozostają zasocjowane aż do temperatury ok. 60 °C.

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

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

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

W celu sprawdzenia koncepcji wykorzystania nowych analogów NTP w procesach pyrosekwencjonowania podjęto próby syntezy β,γ-ditiotriofosforanów nukleozydów drogą reakcji 5'-oksatiafosforanowych pochodnych nukleozydów z anionem sym-ditiopirofosforanowym. Główną przeszkodą okazało się uzyskanie w stanie bezwodnym organicznych soli ditiopirofosforanu, które przy próbach odwodnienia ulegały degradacji z utratą siarki. Na niezależnej drodze klasycznej reakcji Moffata wykorzystującej 5'-morfolidofosforany nukleozydów, mniej wrażliwej na obecność wody, otrzymano zaplanowane produkty, jednak procesom ich izolowania towarzyszyła spontaniczna desulfuracja. Nietrwałość tej klasy związków nawet w warunkach przechowywania w obniżonej temperaturze skłoniła nas do zaprzestania dalszych prób syntezy β,γ-ditiotriofosforanów nukleozydów. Powodzeniem zakończyły się próby otwarcia pierścienia OTP za pomocą metylenodifosfonianów, otwierające nową drogę do pozyskiwania metylenodifosfonianowych analogów NTP. W trakcie dalszych prac nad reaktywnością oksatiafosforanów odkryto nową metodę zawiązywania bezpośredniego wiązania P-P. Otrzymano po raz pierwszy hypofosforanowe analogi NDP. Związki te są badane zarówno jako substraty w reakcjach enzymatycznych, jak i potencjalne inhibitory kluczowej w procesie metabolizmu komórkowego redukcji difosforanów rybonukleotydów do pochodnych deoksyrybonukleotydowych.

Zainteresowanie tą nową klasą związków skłoniło nas do otrzymania estrów kwasu hypofosforowego. Stwierdziliśmy, że w procesie kondensacji ketoksymów z chlorofosforinami dialkylowymi tworzy się nietrwały produkt pośredni ulegający spontanicznej reakcji Arbusowa, który obok oczekiwanego produktu – N-fosforylowanych zasad Schiffa - daje tetraalkilowy hypofosforan jako produkt symetrycznej rekombinacji rodników dialkilofosforinowych. Obserwacja ma charakter oryginalny, gdyż we wcześniejszych pracach Rosjan, jak i zespołu R.F. Hudsona, nie wykryto produktów takiej rekombinacji, niezgodnej z regułą „adjacent charge rule”.

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

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

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

Metodą *real time* RT PCR prowadzono badania nad określeniem poziomu ekspresji genu białka FHIT na poziomie mRNA i białka oraz genu SSTR3 w błonie śluzowej żołądka pacjentów z dyspepsją niewrzodową. Wykazano, że poziom ekspresji genu FHIT jest wyższy w grupie kontrolnej w porównaniu z grupą badaną (z rodzinnym obciążeniem rakiem) niezależnie od części żołądka, z której pobrano próbki. Infekcja *H. pylori* wpływa na obniżenie ekspresji genów FHIT oraz SSTR3 zarówno w grupie kontrolnej jak i w grupie badanej. Nie obserwowano wpływu rodzinnego obciążenia występowaniem nowotworu żołądka na obniżenie poziomu ekspresji receptora SSTR3, a jej spadek zauważono w obrazie histopatologicznym tylko w zmianach typu *metaplasia intestinalis*.

Przeprowadzono analizę ekspresji genu *cagA* i *vacA* (alleli s1/s2 i m1/m2) z wykorzystaniem multipleksowej metody PCR. Przeanalizowano zależność poziomu ekspresji genów FHIT i SSTR3 w zależności od toksyczności bakterii *Helicobacter pylori*. Wykazano, że na poziom mRNA SSTR3 ma wpływ zakażenie *H. pylori*, niezależnie od obecności genów cytotoksyny wakuolizującej VacA i cytotoksyny CagA oraz wariantów sekwencyjnych genu *vacA*. We wszystkich próbkach tkanek zakażonych *H. pylori* poziom mRNA SSTR3 jest obniżony do około połowy w antrum i do około 2/3 w trzonie a poziom mRNA białka FHIT zależy od obecnego u pacjenta szczepu bakterii *H. pylori*. Szczepy z VacA obniżają jedynie w niewielkim stopniu poziom białka FHIT, natomiast szczepy produkujące cytotoksynę CagA wywołują znaczne obniżenie jego ekspresji.

14. Grant MNiSzW nr 2 P04A 079 29 pt.: „Badanie wpływu inhibitorów białka Fhit na indukcję apoptozy”

(Kierownik grantu: dr Agnieszka Krakowiak)

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

Przeprowadzono chemiczną syntezę analogów diadenozynotrifosforanów, w których jedna z reszt nukleozydowych została zastąpiona fluoroforem (ApppBODIPY oraz GpppBODIPY) jako modelowych substratów białka Fhit. Wykonano badania stabilności GpppBODIPY w różnych mediach komórkowych. Połączenie to wykorzystano następnie do badania właściwości inhibicyjnych związku JB 419 wobec białka Fhit metodą fluorescencyjną oraz techniką TLC. Przeprowadzono również badania transportu dokomórkowego bez nośnika i w obecności lipofektaminy oraz lokalizacji ApppBODIPY i GpppBODIPY w komórkach HeLa z zastosowaniem mikroskopu fluorescencyjnego. Stwierdzono, że związki te lokalizują się głównie w jąderku, cytoplazmie i aparacie Golgiego. Związek ApppBODIPY okazał się wygodniejszym obiektem do dalszych badań ze względu na wygaszanie fluorescencji przez GpppBODIPY.

Wykonano przeklonowanie cDNA genu Fhit z plazmidu pSG02 do plazmidu pDsRed2-N1 i/lub pIRES2-DsRed oraz badanie obecności receptorów P2X7 na komórkach HeLa metodą *real time* RT PCR.

15. Grant MNiSzW 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.

W końcowym okresie realizacji grantu przeprowadzono serię badań procesu polimeryzacji ATRP (met)akrylanów w cieczach jonowych wobec katalizatorów molibdenowych (projekt realizowany w ramach programu LEA, wspólnie z Instytutem w Tuluzie). Przygotowano i wysłano do druku w J. Appl. Polym. Sci. wspólną publikację (przyjęta do druku). Przygotowano końcowy raport z realizacji grantu. Wyniki uzyskane w ramach grantu stanowiły podstawę 10 publikacji (+ 1 w druku), 3 wykładów na zaproszenie podczas konferencji międzynarodowych (EPF-Sztokholm, MACRO-Paryż, Ionic Polymerization-Goa), 1 wykładu na zaproszenie podczas Zjazdu PTChem, Poznań, 1 komunikatu i 1 plakatu. Zgłoszono również 1 zgłoszenie patentowe.

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

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)

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

W końcowym etapie realizacji grantu zbadano polimeryzację L,L-laktydu (LA) inicjowaną najprostszym strukturalnie i dostępnym handlowo inicjatorem typu „single-site” – Et₂AlOEt. Proces przebiegał zgodnie z mechanizmem polimeryzacji żyjącej/kontrolowanej.

Zbadano termiczne i mechaniczne właściwości homopolimerów i kopolimerów LA z ε-kaprolaktonem (CL) przy zastosowaniu metod różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – T_c, T_g, T_m) i różnicowej analizy termomechanicznej (DMTA – moduły: stratności i zachowawczy, tg kąta stratności). Wykazano, że kopolimery multiblokowe mają jednofazową morfologię i wytrzymałość mechaniczną charakterystyczną dla poli(CL).

Zbadano zależność wytrzymałości termicznej liniowego poli(LA) (PLA), otrzymanego na podstawie inicjatorów Sn(II), od liczbowo średniej masy molowej (M_n). Porównano charakterystyki TGA polimeru zakończony hydroksylowymi i karboksylanowymi grupami końcowymi. Wykazano, iż wytrzymałość termiczna gwiazdźdźstego PLA maleje ze wzrostem liczby liniowych ramion w makrocząsteczce przy stałej M_n. Wstępne badania parametrów mechanicznych liniowych i gwiazdźdźstych stereokompleksów (R)-PLA/(S)-PLA w masie doprowadziły do wniosku, że w celu uzyskania użytecznych właściwości konieczne jest zastosowanie PLA o M_n > 10⁵ w każdym z homochiralnych liniowych ramion makrocząsteczki gwiazdźdźstej.

Opracowano sprawozdanie końcowe. Wyniki uzyskane w trakcie realizacji niniejszego projektu cząstkowego są przedmiotem 11 publikacji (dziewięciu wydrukowanych i dwóch wysłanych do redakcji). Trzy z tych prac zostały opublikowane w *Macromolecules* - czasopiśmie o najwyższym „impact factor” publikującym oryginalne wyniki w dziedzinie nauki o polimerach. Wyniki te były prezentowane 18-krotnie podczas konferencji i sympozjów naukowych (wykłady – 12, w tym 9 – na zaproszenie organizatorów; komunikaty – 2; postery – 4).

17. Grant MNiSzW 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.

Wykonano syntezę gwiazdzistych poli-(R)-PLA i poli-(S)-PLA o liczbie ramion 24 i 32 i masie molowej odpowiednio $M_n \sim 200000$ i $M_n \sim 300000$. Na podstawie otrzymanych polilaktydów gwiazdzistych otrzymano stereokompleksy przez wytrącenie roztworu enancjomerycznych komponentów w CH_2Cl_2 do metanolu oraz przez bezpośrednie stopienie mieszaniny komponentów i starzenie stopu w temperaturze 190 °C. Właściwości termiczne stereokompleksów analizowano w skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wykazano, że w przypadku obu stereokompleksów są one w stanie przetrwać stopienie i odtworzyć się jako materiał zawierający wyłącznie stereokompleksową frakcję krystaliczną.

Opublikowano dwie prace: dotyczącą nowej metody syntezy poliestrów gwiazdzistych (w *Journal of Polymer Science*) oraz otrzymywania i właściwości stereokompleksów gwiazdzistych (w *Macromolecules*). W pierwszej pracy zaproponowano nową metodę syntezy poliestrów gwiazdzistych używając liniowych prekursorów poliestrowych i związków czterofunkcyjnych (bis-laktonów). W wyniku reakcji prowadzonej w obecności inicjatorów $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ i/lub $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ otrzymano poliestry gwiazdziste o różnej liczbie ramion zależnej od stosunku bis-lakton/prekursor. Otrzymane poliestry gwiazdziste mają biodegradowalny rdzeń, który też jest poliestrem.

W drugiej pracy przedstawiono metody syntezy stereokompleksów na podstawie polilaktydów gwiazdzistych o różnej liczbie ramion (od 6 do 32). Wykazano, że stereokompleksy o tej strukturze wykazują większą trwałość w stanie stopionym niż stereokompleksy liniowe i mogą być łatwo otrzymywane w stanie czystym tj. nie zanieczyszczone homokrystalitami, jak to zwykle ma miejsce w przypadku stereokompleksów liniowych.

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

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)

grant realizowany od 13 grudnia 2005 do 12 grudnia 2008 r.

W pierwszym roku realizacji grantu prowadzono badania nad syntezą kopolimerów blokowych zawierających fragment jonowy, w celu dalszego użycia tych kopolimerów do syntezy hybryd polimerowo-nieorganicznych. Opracowano nowe metody otrzymywania kopolimerów blokowych, w których występują ugrupowania fosforanowe. Celem tej pracy było wprowadzenie ugrupowań, które będą jeszcze bardziej skuteczne w wiązaniu jonów Ca^{+2} . Pierwsza z metod polegała na polimeryzacji anionowej 2-dietylfosfonoakrylanu etylu (AP) stosując bloki z poli(glikolu etylenowego) zakończone ugrupowaniami alkoholowymi jako inicjator. Po dealkilacji estrów fosfonowych otrzymane zostały kopolimery zawierające bloki niejonowe oraz bloki wyposażone w grupy jonowe. Druga metoda polegała na kopolimeryzacji rodnikowej AP z kwasem akrylowym. Otrzymane kopolimery również przekształcono w postać jonową. Inna metoda, nawiązująca do prac prowadzonych na zlecenie DSM, polegała na bezpośredniej polikondensacji poli(glikolu etylenowego) z glikolem etylenowym i H_3PO_4 . W procesie jednocześnie z polikondensacją występuje dealkilacja, utrudniająca powstawanie produktów o wystarczająco wielkich masach molowych. Ponadto, zapewne w wyniku powstawania silnych wiązań wodorowych pomiędzy H_3PO_4 i poli(glikolem etylenowym) proces przebiega z szybkością wielokrotnie mniejszą od szybkości polikondensacji H_3PO_4 z glikolem etylenowym. Przekazano do dalszych badań cząstki CaCO_3 zawierające związane kopolimery blokowe (Zakład Fizyki Polimerów, CBMiM) oraz podobne cząstki o budowie hybryd polimerowo-nieorganicznych do badania jako szkielety w hodowli tkankowej.

19. Grant MNiSzW 1 T09A 076 30 pt.: „Rozgałęzione wielofunkcyjne polimery z monomerów otrzymywanych z odnawialnych surowców”

(Kierownik grantu dr Melania Bednarek)

grant realizowany od 5 maja 2006 do 4 maja 2009 r.

Celem projektu jest wykorzystanie grupy związków otrzymywanych na bazie odnawialnych surowców, dotychczas nie stosowanych w polimeryzacji łańcuchowej, do wytwarzania nowej klasy wysoce rozgałęzionych, multihydroksylowych polimerów.

Monomerybrane pod uwagę to dostępne pięcio- i sześcioczłonowe cykliczne etery, acetale i laktony (a więc z termodynamicznego punktu widzenia trudno polimeryzowalne), zawierające w cząsteczce jedną lub więcej grup hydroksylowych.

Do badań modelowych, przewidzianych w pierwszym etapie realizacji grantu, wybrano trzy cykliczne 5-cio członowe etery: 2-hydroksymetylotetrahydrofuran, 3-hydroksytetrahydrofuran i 3,4-dihydroksytetrahydrofuran. Zbadano proces polimeryzacji tych monomerów w kilku różnych temperaturach (25°, 60°, 90° C) stosując CF₃SO₃H i BF₃·Et₂O jako katalizatory. Otrzymano polimeryczne produkty o niewielkich masach cząsteczkowych (kilkaset do kilku tysięcy). Określono wpływ warunków polimeryzacji na masy cząsteczkowe produktów i wydajności. Stosując metodę MALDI-TOF zbadano budowę makrocząsteczek i zaproponowano mechanizm polimeryzacji. Stwierdzono, że mechanizm ten jest nieco bardziej skomplikowany niż w przypadku wcześniej badanych przez nas 3- i 4- członowych cyklicznych eterów zawierających grupę hydroksylową, których polimeryzacja prowadzi do rozgałęzionych makrocząsteczek będących wielokrotnością jednostek monomerycznych. Udowodniono, że w przypadku badanych monomerów polimeryzacja zachodzi z udziałem obydwu mechanizmów wzrostu (mechanizm aktywnego końca łańcucha i mechanizm aktywowanego monomeru) z jednoczesnym procesem eliminacji cząsteczki wody z udziałem grup hydroksylowych. Reakcje odwodnienia prowadzą do zmniejszenia zawartości grup hydroksylowych w badanych produktach. Zawartość grup hydroksylowych oznaczono niezależnie stosując metody NMR (analizy ²⁹Si NMR i ¹⁹F NMR dla produktów silylowanych i estryfikowanych bezwodnikiem trójfluorooctowym).

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

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

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

Prowadzono badania nad plastyfikacją poli(L-laktynu)(PLA) poli(glikolem etylenowym) i eterem metylowym poli(glikolu etylenowego)(PEG). W przypadku plastyfikowanego amorficznego PLA uzyskano wydłużenie do zerwania ponad 500%, a w przypadku krystalicznego PLA do ok. 20%. Przyczyną tych stosunkowo niedużych wydłużeń jest nierównomierna zawartość PEG w PLA wynikająca z krystalizacji. Znalaziono nowe efektywne plastyfikatory dla skrytalizowanego PLA, umożliwiające uzyskanie deformacji ponad 100% przy zawartości plastyfikatora 10% wag, którym okazał się poli(glikol propylenu) PPG. Zbadano mieszalność PPG o M 425 i 1000g/mol z PLA oraz właściwości uzyskanych mieszanin. Wykazano, że obecność PPG obniża temperaturę zeszczenia amorficznej fazy PLA i znacznie zwiększa jego zdolność do deformacji plastycznej. PPG o masie 425 g/mol miesza się z PLA i jest efektywnym plastyfikatorem zarówno dla amorficznego jak i częściowo-krystalicznego PLA. Plastyfikator ten przyspiesza krystalizację PLA, jednak w mniejszym stopniu niż poli(glikol etylenowy) o zbliżonej masie cząsteczkowej. Stwierdzono, że deformacji plastyfikowanego amorficznego PLA towarzyszy krystalizacja.

Zbadano mechanizmy odkształcenia plastycznego PLA podczas ściskania w kanale z tłokiem. Stwierdzono poprawę parametrów wytrzymałościowych podczas deformacji jednoosiowej w temperaturze pokojowej – wzrost wytrzymałości na rozzerwanie do 120-230 MPa, wydłużenie przy zerwaniu od 10% nawet do 90%, podczas gdy amorficzny nieorientowany PLA wykazuje, odpowiednio, 60MPa i 2,5%.

Zbadano deformację plastyczną PLA, o strukturze częściowo krystalicznej plastyfikowanego PEG o M=1000g/mol (PEG1000) w temperaturze 90°C w kanale z tłokiem, t.j. w warunkach uniemożliwiających kawitację dzięki dodatniemu ciśnieniu. Zastosowany PEG1000 skutecznie obniżył T_g częściowo krystalicznego PLA (o ok. 25°C przy udziale 10% plastyfikatora). Plastyfikator jest rozproszony tylko w fazie amorficznej i wpływa on na przebieg procesu odkształcenia plastycznego częściowo-krystalicznego PLA. Zbadano także wpływ plastyfikacji na niektóre właściwości fizyczne próbek przed- i po ich deformacji plastycznej.

Pokazano, że deformacja zarówno czystego PLA jak i PLA o zawartości 5 wag. % PEG lub PPG, poniżej T_g, podczas jednoosiowego rozciągania, przebiega poprzez generację i propagację rys naprężeniowych. W czystym PLA rysy inicjowane są na powierzchni materiału. Rysy naprężeniowe powstają również w częściowo-krystalicznym PLA zarówno czystym jak i plastyfikowanym. W przypadku plastyfikacji PLA PPG o M=1000g/mol dochodzi do separacji faz, przy pewnej zawartości PPG, zależnej od krystaliczności i historii termicznej mieszaniny. Powstające wtedy wytrącenia ciekłego PPG ułatwiają propagację rys naprężeniowych zarówno w amorficznym jak i skrytalizowanym PPG. Zjawisko to polega prawdopodobnie na lokalnej plastyfikacji amorficznej fazy PLA przez PPG.

Wytworzono i zbadano mieszaniny PLA z poli(1,4-cis izoprenem) o T_g=-67°C. Metodą SEM stwierdzono, że w mieszaninach kilkumikrometrowe wtrącenia poliiizoprenu są rozproszone w matrycy PLA, które podczas

jednoosiowego rozciągania inicjują rysy naprężeniowe, co prowadzi do zwiększenia zdolności układu do zlokalizowanej plastycznej deformacji. W miarę wzrostu zawartości poliizoprenu w mieszaninie następuje obniżenie naprężenia na granicy plastyczności od 60,7 MPa dla czystego PLA do 36.6 MPa dla mieszanin z 15% wag poliizoprenu, któremu towarzyszy zwiększenie wydłużenia do zerwania PLA, do ok. 100% dla mieszanin z zawartością poliizoprenu 5 i 15 % wag.

Wytworzono szereg nanokompozytów z różnymi nanoglinkami (3% wag.) o zróżnicowanych właściwościach powierzchniowych płytek wskutek organicznej modyfikacji. Zastosowano także maleinowane poliolefiny w celu kompatybilizacji składników i zwiększenia rozproszenia nanoglinki. Stwierdzono, że jedynie w kompozycie PLA z gliną typu Cloisite 30B zachodzi znaczące rozwarstwianie om-MMT. Zbadano własności dielektryczne samego om-MMT, oraz próbek nanokompozytów o różnej zawartości om-MMT oraz dla porównania, czystego PLA przetwarzanego w tych samych warunkach oraz PLA z dodatkiem kompatybilizatora. W niskich temperaturach (<50°C) wpływ nanoglinki na własności był nieznaczny, natomiast powyżej $T_g=55^\circ\text{C}$ zaobserwowano znaczny wzrost przenikalności elektrycznej w całym badanym zakresie częstości, przypuszczalnie wynikający z przewodnictwa jonowego. Stwierdzono istotny wpływ krystalizacji z fazy amorficznej w temp. powyżej T_g na procesy relaksacyjne. Zbadano możliwość zastosowania PLA jako matrycy do wytwarzania przewodzących kompozytów polimerowych z „metalami organicznymi”. Zastosowano tzw. dwustopniową metodę siateczkowatego domieszkowania używając otrzymanych *in situ* jodku nowego donora - metylenoditio-tetraselenofulwalenu (MDT-TSF) jako fazy przewodzącej. Zbadano własności elektryczne, widma UV-Vis oraz morfologię sieci przewodzącej. Uzyskano wysokie przewodnictwo powierzchniowe i metaliczną zależność przewodnictwa od temperatury.

Zbadano strukturę i właściwości barierowe folii amorficznych i nieorientowanych z PLA, nanokompozytów PLA bez i z kompatybilizatorami. Zmiana przepuszczalności tlenu przez folie zależy od przeszłości termomechanicznej, składu oraz rozproszenia napełniaczy i modyfikatorów. Barierowość nanokompozytów PLA dla dyfuzji tlenu ulega zwiększeniu po napełnieniu om-MMT ok. 4x, ok. 2,5-2,8x w kompatybilizowanych układach, ok. 1,2-1,8x w kompatybilizowanym PLA bez om-MMT.

Stwierdzono w badanych foliach obecność niejednorodności, pochodzących od glinki i zawierających przerosty kwarcowe (ok. 0,5% wag), co wskazuje na konieczność starannego filtrowania stopionego nanokompozytu przed użyciem do wytłaczania lub rozdmuchu cienkich folii.

Effektem badań jest 11 publikacji: opublikowanych (6 prac), zaakceptowanych (2 prace) lub w przygotowaniu (3 prace) oraz 1 zgłoszenie patentowe krajowe i 1 zgłoszenie na patent światowy.

21. Grant zamawiany MNiSW 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.

Badania skoncentrowano na wytworzeniu i przebadaniu nanokompozytów z gliną typu montmorylonit w oparciu o polietylen małej gęstości (LDPE) i poli(tereftalan etylenu) (PET). Opracowano dwustopniową procedurę mieszania w stanie stopionym z użyciem kompatybilizatora, która pozwala na uzyskanie interkalacji i eksfoliacji montmorylonitu w matrycy polietylenowej. Wykonano badania reologiczne, mechaniczne, degradacji termicznej, krystalizacji w warunkach nieizotermicznych i przepuszczalności tlenu. Stwierdzono, że kompatybilizator o mniejszym wskaźniku płynięcia (MFI) jest bardziej efektywny niż kompatybilizator o większej zawartości grup reaktywnych, ale o większym MFI. Eksfoliację można zwiększyć poprzez wstępne traktowanie nanoglinki wodą. Z wybranego nanokompozytu LDPE wytworzono folię metodą rozdmuchu, wpraw na skalę laboratoryjną a następnie, przy współpracy IPTSz-Metalchem, na instalacji pilotowej. Wydaje się, że materiał ten będzie można zastosować w skali przemysłowej do produkcji folii opakowaniowej. Opracowano metodę określania orientacji płytek nanoglinki w oparciu o technikę FTIR. Do wytworzenia nanokompozytów z udziałem PET zastosowano 3 rodzaje nanoglinek. Wykonano serię badań podobnie jak w przypadku LDPE. Najlepszy pod względem właściwości mechanicznych okazał się kompozyt z Nanofil 8, jakkolwiek lepszą eksfoliację uzyskano dla pozostałych glinek. Zbadano stan ochrony patentowej w tej dziedzinie. Motywacją do badań krystalizacji nanokompozytów jest sposób zestalania się tworzyw podczas przetwórstwa. Dalsze badania skoncentrowały się na krystalizacji nieizotermicznej i krystalizacji w gradiencie temperatury. Obecność kompatybilizatora powoduje obniżenie stopnia krystaliczności oraz obniżenie temperatury krystalizacji. Naturalnie intensywne zarodkowanie w LDPE niweluje wpływ gradientu temperatury w nanokompozytach, co jest przeciwne do efektów obserwowanych dla HDPE i PP. Zbadano strukturę nanokompozytów LDPE i PET za pomocą WAXS, SAXS, SEM, TEM (ultra cienkie ścinki w zamrożeniu, współpraca z IMC, Praga i Ecole de Mines de Paris), FTIR, również struktury formowanej podczas ścinania, wtrysku oraz rozdmuchu. Zbadano wpływ warunków przetwarzania i wpływ składu kompozycji na właściwości. Zoptymalizowano skład i elementy procesu przetwarzania ze względu na właściwości użytkowe nanokompozytów LDPE. (kolejność mieszania, zmiana intensywności

mieszania, temperatura mieszania, dodatek wody jako promotora eksfoliacji, ultradźwięki, rodzaj i gatunek matrycy polimerowej)

Dalsze prace doprowadziły do opracowania, nowej oryginalnej metody otrzymywania eksfoliowanych nanokompozytów przy użyciu środków eksfoliujących, pochodnych glicydylu, co jest przedmiotem zgłoszenia patentowego (P-38173). Nowe materiały zostały również scharakteryzowane. Zaletą rozwiązania według wynalazku jest zastosowanie środka eksfoliującego w ilości co najmniej dwu-, cztero-krotnie mniejszej od zawartości glinki. W przypadku użycia kompatybilizatora wymagane jest użycie stężenia kompatybilizatora trzykrotnie większego niż zawartość glinki. Zatem nowy sposób otrzymywania eksfoliowanych nanokompozytów sprawia, że matryca polimerowa nie jest modyfikowana lub modyfikowana tylko w niewielkim stopniu. Inna korzyść zastosowania tego sposobu wiąże się z mniejszymi kosztami użycia niewielkich ilości substancji z grupy pochodnych glicydylu w porównaniu z kosztami 5 do 10 razy większej ilości kompatybilizatora. Ponadto w większości przypadków stosowania nowego sposobu uzyskiwania eksfoliacji uzyskuje się wyższy stopień eksfoliacji nanoglinki niż przy użyciu kompatybilizatorów polimerowych. W procesie przemysłowym jest możliwość odzyskiwania środka eksfoliującego, który po spełnieniu swojej funkcji odparowuje z nanokompozytu. Wytworzono i scharakteryzowano nanokompozyty LDPE z montmorylonitem stosując środek eksfoliujący. Z nowych nanokompozytów opartych o LDPE wytworzono metodą rozdmuchu folię o dobrych właściwościach. Badania krystalizacji nanokompozytów doprowadziły do wniosku, że kompatybilizator obniża stopień krystaliczności matrycy nanokompozytów opartych o LDPE, nie ma natomiast tego efektu w przypadku stosowania środka eksfoliującego. Kompozyty wytworzone przy użyciu środka eksfoliującego są wrażliwe na odkształcenia ścinające, które przyspieszają krystalizację i wywołują orientację kryształów polietylenu. Zjawisko to nie występuje w przypadku nanokompozytów kompatybilizowanych, co wynika prawdopodobnie z faktu, że płytki glinki tworzą klastry otoczone kompatybilizatorem a nie polimerem.

W przypadku nanokompozytów opartych o PET zasadniczym problemem jest termiczna degradacja organo-modyfikatora gliniek i degradacja polimeru podczas mieszania w stanie stopionym. Niemniej jednak znaleziono efektywny środek eksfoliujący - glicydyl 4-nonylphenyl ether, skuteczny w przypadku PET, który umożliwia uzyskanie eksfoliacji montmorylonitu.

Opracowano procedurę umożliwiającą zredukowanie ilości środka eksfoliującego w przypadku LDPE, aby jego udział stanowił 25% udziału glinki. Wspólnie z IPTS-Metalchem w Toruniu opracowano podstawy technologii wytwarzania folii opakowaniowej z nanokompozytu opartego na polietylenie niskiej gęstości.

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

(Kierownik grantu: dr Paweł Uznański)

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

Opracowano warunki oraz przeprowadzono kilka syntez tiolowych ligandów w celu dalszego zastosowania do stabilizacji nanocząstek złota oraz wytwarzania samoorganizujących się monowarstw na powierzchniach metali szlachetnych. Reakcję tiolowania oparto na dehalogenacji bromkowych pochodnych związków alkilowych w obecności soli tetrabutylamoniumowej trimetylosilatanu ($\text{Me}_3\text{SiS}^-\text{Bu}_4\text{N}^+$). Badane reakcje miały na celu określenie możliwości tiolowania bromków alkilowych posiadających na drugim końcu łańcucha różne grupy funkcyjne. Stwierdzono np., że podczas reakcji tiolowania $\text{Br}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ otrzymuje się oczekiwany produkt z wydajnością ok. 65%.

23. Grant MNiSW nr 3 T08E 007 28 pt.: „Wpływ splątania łańcuchów na odkształcenie i właściwości mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych”

(Kierownik grantu: dr hab. Zbigniew Bartczak)

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

W ramach zaplanowanych badań kontynuowano badanie procesu deformacji plastycznej polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (UHMWPE) i obniżonej gęstości splątania łańcuchów podczas odkształcenia przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia.

Próbki polietylenu o zróżnicowanej morfologii, a wskutek tego bardzo zróżnicowanych właściwościach mechanicznych, badano za pomocą techniki nanoindentacji. Uzyskane wyniki pozwoliły zaproponować nowy sposób korekcji danych doświadczalnych umożliwiający wiarygodne określanie właściwości mechanicznych materiału, w tym modułu Younga, na podstawie pomiarów nanoindentacji.

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

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

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

Celem prac prowadzonych w ramach zadania było zbadanie właściwości kompozytów poli(L-laktydu)(PLA) z włóknami celulozowymi. Wykorzystano napelniacze nowej generacji, pochodzące z wytlóków jabłkowych (AC), plew owsianych (OC) i łupin ziaren kakaowych (CC), zawierające celulozę, hemicelulozę i pektyny. Wytworzono kompozycje zawierające 5, 10 i 20% wag. napelniaczy rozproszonych w matrycy PLA, jak również kompozycje, w których matrycą był PLA plastyfikowany 10 %wag. poli(glikolu propylenu). (PLA/P). Wytworzono i przebadano kompozycje zarówno o matrycy amorficznej jak i skrystalizowanej.

Zbadano krystalizację, strukturę oraz właściwości mechaniczne kompozycji. Badania wykazały, że napelnianie obniza temperaturę zimnej krystalizacji PLA i PLA/P. Stwierdzono, że napelniacze zarodkują krystalizację PLA w czystym PLA oraz w PLA/P. Napelnianie zwiększyło moduł sprężystości amorficznego PLA od 3,7GPa do maksymalnie 4,2 GPa, a w przypadku PLA/P od 2,5GPa do 3,9GPa. Dalsze zwiększenie modułu osiągnięto poprzez krystalizację PLA, od 4,2GPa dla czystego PLA do 5,1GPa dla kompozycji PLA/CC. Krystalizacja PLA/P prowadzi do zmniejszenia modułu wskutek zwiększenia zawartości PPG w fazie amorficznej, jakkolwiek napelnienie zwiększa moduł: np. do 2,6GPa dla PLA/P do 3,9GPa dla PLA/P/CC. Wydłużenia i naprężenia przy zerwaniu są nieco niższe dla napelnionego PLA niż dla PLA. Plastyfikując PLA można uzyskać poprawę wydłużenia do zerwania, jakkolwiek kosztem obniżenia naprężenia przy zerwaniu i modułu sprężystości. Napelniacze pogarszają w różnym stopniu udarową wytrzymałość amorficznego PLA, natomiast w przypadku kryсталicznego PLA efekt ten nie występuje lub jest znacznie mniejszy. Poprawę udarowej wytrzymałości na zerwanie kompozycji można uzyskać poprzez plastyfikację, jakkolwiek najlepszy efekt uzyskuje się dla czystego PLA. Zwiększenie zawartości napelniacza na ogół prowadzi do zwiększenia modułu sprężystości, zmniejszenia wydłużenia do zerwania i naprężenia do zerwania i, w niektórych przypadkach pogarsza udarową wytrzymałość na zerwanie. Najlepsze właściwości wykazały kompozycje z napelniaczem pochodzącym z łupin ziaren kakao.

Badania metodą SEM pokazały, że ziarna napelniaczy separują się od matrycy polimerowej podczas odkształcania; pęknięcie propaguje się preferencyjnie poprzez granice dużych ziaren. Tłumaczy to najlepsze właściwości układów z napelniaczem CC, gdzie jest najmniej dużych ziaren, większych niż 100µm. Opracowano rozprawę doktorską i przeprowadzono przewód doktorski Z. Kulińskiego z wynikiem pozytywnym.

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

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

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

We współpracy z Case Reserve University, Cleveland (USA) zbadano nieizotermiczną krystalizację izotaktycznego polipropylenu (iPP) w postaci wtrąceń rozproszonych w matrycy polistyrenu (PS), uzyskanych wskutek rozpadu warstw iPP o grubości 12 nm. iPP w postaci wtrąceń o rozmiarze poniżej 30 nm krystalizował podczas ochładzania z szybkością 10K/min, z maksimum egzotermy krystalizacji w 40°C. Badania rentgenowskie wykazały, że krystalizacja iPP zachodzi w formie smektycznej, transformacja formy smektycznej do formy α zachodziła dopiero podczas ogrzewania. Większość nano-wtrąceń iPP nie zawierała heterogenicznych zarodków, ze względu na duże rozdrobnienie, a krystalizację zapoczątkowało zarodkowanie homogeniczne. Uzyskane wyniki wskazały, że homogeniczne zarodkowanie w nano-wtrąceniach iPP prowadzi do krystalizacji w formie smektycznej.

Badano również krystalizację i strukturę polietylenu dużej gęstości (HDPE), w postaci warstw o grubości 10 i 40 nm przedzielonych warstwami PS w temp. 235°C, pod wysokim ciśnieniem, 480MPa, gdzie tworzy się faza pseudoheksagonalna. W kontrolnych próbkach HDPE średnia grubość lamel osiąga ok. 240 nm. Warstwy o grubości 10 nm nie zachowywały ciągłości, a powstające w nich lamele wykazywały bimodalny rozkład grubości, ok. 17 nm i 45-50nm, co związane jest z bimodalnym rozkładem rozmiarów wtrąceń HDPE w matrycy PS, które powstały w wyniku rozpadania się warstw. Rozmiar wtrącenia ogranicza grubość lameli. Podobnie zachowują się układy, gdzie rozpad warstw HDPE zachodzi pod ciśnieniem atmosferycznym, a jedynie krystalizacja pod wysokim ciśnieniem. Warstwy o grubości 40 nm zachowują ciągłość, gdy najpierw zwiększa się ciśnienie, a potem temperaturę. Lamele HDPE pogrubiają się do ok. 50 nm, a ich orientacja względem powierzchni PS ulega zmianie, wskutek innego oddziaływania z PS fazy pseudoheksagonalnej.

Wytworzono szereg układów, we współpracy z Instytutem Chemii Makromolekularnej z Pragi (Czechy), zawierających cząstki złota, o rozmiarach od 4-200nm. Silny efekt zarodkowania krystalizacji iPP wykazał roztwór koloidalny zawierający najmniejsze cząstki, o średnim rozmiarze 10nm. Wytworzono też układy iPP z nanocząstkami srebra i tlenków metali. Srebro wykazuje zdolność do zarodkowania krystalizacji iPP nawet przy rozmiarze cząstek ok. 20 nm.

26. Grant promotorski MNiSW 3 T08E 042 30 pt.: „Zarodkowanie krystalizacji nanocząstkami polimerowymi”

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

Grant realizowany od 4 kwietnia 2006 do 3 kwietnia 2007 r.

Przygotowano kompozycje izotaktycznego polipropylenu (iPP) oraz politlenku metylenu (POM) z różnymi zawartościami nowego typu cząstek zarodkujących (przygotowywane zgłoszenie patentowe) w granicach od 0,005 do 0,5% wag. Zoptymalizowano sposób dodawania cząstek do polimerów w stanie stopionym. Badania nieizotermicznej krystalizacji układów iPP z POM wykazały, że w przypadku iPP cząstki znacznie podwyższają temperaturę nieizotermicznej krystalizacji, natomiast w przypadku POM zwiększenie temperatury jest nieznaczne. Wykonano badania właściwości mechanicznych wybranych układów iPP oraz POM z cząstkami. Wykazano, że nawet stosunkowo duża zawartości, 0,2% wag. cząstek zarodkujących w iPP nie pogarsza znacząco udarności, która wynosi 2,6 kJ/m² (udarność czystego iPP wynosi 2,8kJ/m²). Nie ulega również pogorszeniu wydłużenie przy zerwaniu podczas jednoosiowego rozciągania kształtek wtryskowych. Wskutek obecności cząstek zwiększających temperaturę krystalizacji zwiększa się moduł zachowawczy iPP badany metodą DMTA. Zwiększenie modułu obserwuje się też w przypadku POM. Wstępne badania wykazały, że cząstki zarodkują również krystalizację poliamidu 6.

27. Grant promotorski MNiSW 3 T08E 008 30 pt.: „Mikromechanizmy odkształcenia plastycznego kryształów beta i gamma izotaktycznego polipropylenu”

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

Grant realizowany od 5 maja 2006 do 4 marca 2007 r.

Wykonano badania odkształcenia plastycznego iPP odmian krystalograficznych β i γ w płaskim stanie odkształcenia w temperaturze od temperatury pokojowej do 100°C. Poznano pełną sekwencję zdarzeń podczas procesu odkształcania oraz zidentyfikowano aktywne mikromechanizmy odkształcenia plastycznego. W przypadku obu odmian krystalograficznych głównym mechanizmem deformacji w temperaturze pokojowej okazuje się tworzenie pasm ścinania w warstwach amorficznych. Propagacja tych pasm prowadzi do niszczenia napotkanych krysztalitów i tworzenia w jej miejsce zorientowanej fazy smektycznej oraz amorficznej. W kryształach odmiany γ nie stwierdzono aktywności żadnego mechanizmu typu krystalograficznego, podczas gdy w kryształach odmiany β aktywne są poślizgi krystalograficzne wzdłuż kierunku łańcucha.

28. Grant zamawiany PBZ-KBN 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 wytwarzania rusztowań do hodowli komórkowych na drodze kontrolowanego „stapiania” krystalicznych i amorficznych mikrocząstek z biodegradowalnych poliestrów. Metoda polegała na wytworzeniu nanoporowatych, o wysokim stopniu krystaliczności mikrocząstek poli(L-laktydowych) oraz litych mikrosfer z kopolimeru poli(L-laktyd-co-glikolid), a następnie na wytwarzaniu rusztowań na drodze poddawania obróbce cieplnej (70 °C) pod ciśnieniem (100 bar) mieszanin mikrocząstek i mikrosfer z cząstkami NaCl o znanej wielkości, a następnie na wmywaniu NaCl z otrzymanych struktur. Odpowiednie proporcje cząstek polimerowych każdego typu oraz użycie wystarczającej ilości NaCl (wagowo ponad 60%) umożliwiły otrzymywanie rusztowań o właściwościach mechanicznych bliskich właściwościom kości o strukturze beleczkowej. Wykazano (współpraca z dr hab. Małgorzatą Lewandowską-Szumieł, Akademia Medyczna w Warszawie), że wprowadzenie do rusztowań osteoblastów prowadzi do ich równomiernego rozmieszczenia w całej objętości. Osteoblasty w rusztowaniach zachowują zdolność do wytwarzania kolagenu.

29. Grant MNiSW 3 T08E 069 30 pt.: "Osteofill-biowitalny implant kostny na bazie resorbowalnego rusztowania z materiałów organiczno-nieorganicznych"

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Stanisław Słomkowski)

Grant realizowany od 5 maja 2006 do 4 maja 2009 r.

Opracowano metodę modyfikacji powierzchni szkła (płytki i ziarno szklane o wielkości cząstek około 200 μm) oraz nano- i mikrokrzemionki w sposób zapewniający tym materiałom właściwości hydrofilowe lub hydrofobowe, zależnie od otoczenia. Cząstki o takich właściwościach, stosowane jako wypełniacze poprawiające właściwości mechaniczne poliestrowych rusztowań do hodowli komórkowych, powinny wiązać się efektywnie z hydrofobową matrycą polimerową, jak również być zwilżalnymi przez roztwory wodne. Modyfikacja polega na wiązaniu z powierzchnią szkła lub krzemionki alkiloalkoksylanów zawierających w podstawniku alkilowym grupę epoksydową. Następnie, na wstępnie modyfikowanych powierzchniach (w wyżej opisany sposób) szczepione są żyjące (anionowe centra aktywne) makrocząsteczki polieterów (poli(tlenku etylenu) lub poliglicydolu z blokowanymi grupami hydroksylowymi). W wyniku przyłączenia makrocząsteczek polieterów do grup epoksydowych powstają centra aktywne zdolne do inicjowania polimeryzacji cyklicznych estrów. W rezultacie, powierzchnia pokryta jest hydrofilowymi cząsteczkami polieterowymi i hydrofobowymi poliestrowymi. Powierzchnie o opisanej powyżej budowie są hydrofilowe w środowisku wodnym i hydrofobowe w kontakcie z olejami.

30. Grant MNiSW N507 111 31/2694 pt.: "Nano- i mikrosfery polimerowe o powłoce hydrofilowej-materiał do nowej klasy testów diagnostycznych"

(Kierownik grantu: dr Teresa Basińska)

Grant realizowany od 28 września 2006 do 27 września 2009 r.

Zsyntetyzowano i scharakteryzowano makromonomery α -tert-butoxy- ω -poli(etyloetoksy eteru glicydolu) o różnej masie molowej (w zakresie $2000 \leq M_n \leq 6000$). Opracowano metodę hydrolizy grup blokujących (etyloetoksylowych) w celu uzyskania grup hydroksylowych w każdej jednostce powtarzalnej makromonomeru. Styren i makromonomery poliglicydolu rozpuszczalne w wodzie zostaną użyte w kopolimeryzacji emulsyjnej w celu otrzymania mikrosfer polimerowych.

31. Grant MNiSW 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.

Stosując syntezowane przez nas hybrydowe materiały polisiloksanowo-krzemionkowe zawierające grupy 3-chloropropylowe otrzymano (metodą czwartorzędowania) hybrydy zawierające biobójcze grupy 3-(n-oktylodimetyloamonio)propylowe związane z krzemem. Inne hybrydy zawierały także grupy 3-[2-hydroksyetylo]dimetyloamonio]propylowe. Działanie biologiczne hybryd zostało zbadane przez specjalistyczne laboratorium kierowane przez prof. Werela w Gdańskiej Akademii Medycznej. Badania były prowadzone na pięciu reprezentatywnych szczepach bakterii. Aktywność bakteriobójcza w dużym stopniu zależy od budowy morfologicznej materiału krzemionkowego. Jest ona wyraźnie niższa od aktywności polimeru nie osadzonego na nośniku.

Badania przeciwporostowe otrzymanych przez nas polimerów siloksanowych zawierających grupy biobójcze 3-(n-oktylodimetyloamonio)propylowe zostały wykonane w Śląskiej Akademii Medycznej przez dr. Janikowską na dwóch reprezentatywnych glonach. Wykazały one wysoką aktywność już przy stężeniu 40 ppm.

Zsyntetyzowano nowe polimery siloksanowe zawierające grupy N-alkilo pirydyniowe. W pierwszym etapie otrzymano opracowaną przez nas wcześniej metodą kopolimer dimetylosiloksanu z [3-(N-pirydino)propylo]metylosiloksanem, który poddano reakcji z bromkiem n-oktylowym i bromkiem n-dodecylowym.

32. Grant MNiSW 3 T09A 073 26 pt.: "Kopolimeryzacja gradientowa cyklicznych siloksanów – gradientowe kopolimery siloksanowe"

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

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

Zbadano kinetykę kopolimeryzacji trimetylotriwinylocyklotrisiloksanu z heksametylocyklotrisiloksanem, inicjowanej BuLi w THF przy różnych proporcjach monomerów i w różnych temperaturach. Wyznaczono stałe szybkości poszczególnych reakcji propagacji i współczynniki reaktywności monomerów przyjmując kinetyczny model Markowa 1 rzędu. Otrzymano kopolimery o niewielkim segmencie gradientowym ze

względu na zbyt wielkie różnice współczynników reaktywności. Wykonano zatem kopolimeryzacje ze stopniowym dozowaniem jednego monomeru podczas polimeryzacji drugiego monomeru. Otrzymane kopolimery scharakteryzowano za pomocą GPC, NMR i DSC.

Przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego zbadano wstępnie mikrostrukturę otrzymanych kopolimerów. Przeprowadzono próby modyfikacji grup winylowych kopolimeru metylowinylowego grupami styrylowymi w reakcji sililującego sprzęgania katalizowanej kompleksami rutenu.

33. Grant MNiSW nr 3 T09B 040 28 pt.: „Ciekłe kryształy na bazie siloksanowych żywic QM^H”

(Kierownik grantu: dr Tomasz Ganicz

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

Otrzymano serię kilkunastu polimerów ciekłokrystalicznych w wyniku reakcji hydrosililowania kilku mezogenicznych alkenów żywicami QM^H o różnej masie cząsteczkowej i polidispersji, a także udziałem układów cyklicznych do rozgałęzionych. Zbadano właściwości tak otrzymanych materiałów metodami: DSC, mikroskopii w świetle spolaryzowanym i rentgenografii szerokokątowej. Na podstawie uzyskanych wyników ustalono relacje między strukturą chemiczną i właściwościami ciekłokrystalicznymi tych materiałów.

Określono powtarzalność wyników, zarówno wyjściowych żywic QM^H jak i właściwości otrzymanych materiałów ciekłokrystalicznych. Rozpoczęto badania nad otrzymaniem usieciowanych w kontrolowany sposób materiałów ciekłokrystalicznych na bazie żywic QM^H.

34. Grant zamawiany PBZ-KBN-118/T09/02 pt.: „Związki metaloorganiczne i koordynacyjne w syntezie chemikaliów i materiałów o specjalnych zastosowaniach” zadanie „Nowe funkcjonalizowane kopolimery krzemooorganiczne o różnej topologii i ich hybrydy z materiałami nieorganicznymi”

(Kierownik grantu prof. dr hab. Julian Chojnowski)

Grant realizowany od 22 maja 2006 do 21 maja 2009 r.

We współpracy z Uniwersytetem Paryż XIII przeprowadzono syntezę polisiloksanów z grupami bocznymi 2-chlorobenzylowymi. Część tych grup wykorzystano do generowania grup diazabenzylowych, a pozostałe grupy czwartorzędowo dimetylobutyloaminą. W ten sposób otrzymano rozpuszczalny w wodzie polidimetylosiloksan funkcjonalizowany grupami zdolnymi do reakcji na naświetlanie promieniami UV. Polimer ten wykazuje jednocześnie zdolność do tworzenia micel w roztworach wodnych.

Wykorzystując opracowaną przez nas wcześniej metodę zsyntetyzowano dendrytyczne polisiloksany zawierające grupy 3-chloropropylowe podstawione do atomów krzemu w gałęziach dendrytycznego polimeru. Grupy te posłużyły do generacji czwartorzędowych soli amoniowych. Zastosowano trzy rodzaje podstawników amoniowych przy krzemie: 3-[trietyloamnio]propylowy, 3-[n-oktylodimetyloamnio]propylowy i 3-[2-(hydroksyetylo)dimetylo-amnio]propylowy. Zbadano właściwości roztworów wodnych tych polimerów metodami spektroskopii UV i fluorescencyjnej. Zbadano także właściwości solubilizacyjne związków organicznych w wodzie za pomocą tych polimerów.

Zsyntetyzowano dwa typy prekursorów ciekłokrystalicznych zawierających terminalne grupy alkenylowe, 4-fenylometoksy- i 4-fenyloundecenylobenzoesowe. Prekursory te zostały przyłączone do końców serii oligomerycznych kopolimerów siloksanowo-karbosilanowo-silazanowych. Właściwości ciekłokrystaliczne otrzymanych materiałów zostały szczegółowo przebadane technikami: DSC i mikroskopii w świetle spolaryzowanym, na podstawie czego ustalono relację między tymi właściwościami a stopniem polimeryzacji i sztywnością łańcuchów głównych oligomerów.

Otrzymano karbosilanowe dendrymery o nowej architekturze w oparciu o reaktywne bloki trisdimetylohydrosililowe i trisdimetylowinylosililowe. Dendrymery te zawierają reaktywne grupy winylowe na drugiej generacji. W wyniku reakcji z wodzianem kwasu heksachloroplatynowego dendrymery te tworzą kompleksy, które są potencjalnymi katalizatorami reakcji hydrosililowania.

Przeprowadzono syntezę nowych hybryd polisiloksanowo krzemionkowych zawierających reaktywne grupy 3-chloropropylowe. Syntezy wykonano przez szczepianie żyjących polisiloksanów zawierających boczne grupy 3-chloropropylowe na modyfikowanych powierzchniach hybryd silanowo-krzemionkowych.

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

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

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

Przeprowadzono badania struktury chemicznej i morfologii powierzchni warstw SiCN wytwarzanych w selektywnym procesie plazmowym CVD z prekursorów silazanowych: 1,1,3,3-tetrametylodisilazan (TMDSN), 1,3-bis(dimetylosililo)-2,2,4,4-tetrametylocyklo-disilazan (BSCDSN) i aminosilanowych: (dimetyloamino)-

dimetylosilan (DMADMS), bis(dimetyloamino)metylosilan (BDMAMS), przy różnych temperaturach podłoża w zakresie $T_S=30-400^\circ\text{C}$. Na podstawie wyników badań warstw, jakie zostały przeprowadzone za pomocą spektroskopii elektronowej AES i fotoelektronowej XPS, wyznaczono parametry składu elementarnego wyrażone stosunkami stężeń atomowych C/Si i N/Si. Z uzyskanych zależności temperaturowych parametrów składu wynika, że wzrost T_S prowadzi do spadku parametru C/Si oraz wzrostu parametru N/Si, co jest spowodowane eliminacją grup organicznych i procesem sieciowania warstw poprzez tworzenie się wiązań węglkowych Si-C i azotkowych Si-N. Wyniki badań struktury warstw przeprowadzone metodami spektroskopii FTIR i XPS wykazały, że ze wzrostem temperatury podłoża następuje drastyczny spadek udziału grup metylosililowych, wzrost udziału wiązań węglkowych Si-C dla warstw wytwarzanych ze wszystkich badanych prekursorów i dla warstw wytwarzanych z BDMAMS wzrost udziału wiązań azotkowych Si-N w całym zakresie T_S . W przypadku warstw nanoszonych z prekursorów TMDSN i DMADMS udział wiązań Si-N osiąga maksimum odpowiednio dla $T_S=100$ i 250°C . Natomiast w przypadku warstw wytwarzanych z prekursora BSCDSN udział wiązań Si-N jest niezależny od temperatury podłoża. Na podstawie uzyskanych wyników badań zaproponowano model struktury warstw SiCN wytwarzanych z prekursora BSCDSN w temperaturze $T_S \geq 300^\circ\text{C}$. Zgodnie z tym modelem sieć warstwy zawiera szkielety molekularne prekursora Si_4N_2 połączone wiązaniami węglkowymi Si-C.

Podczas badań warstw SiCN za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) wykazano, że powierzchnia ich jest gładka, pozbawiona defektów strukturalnych. Warstwy wykazywały bardzo dużą jednorodność struktury morfologicznej, niezależnie od temperatury podłoża. Zaobserwowano jedynie niewielki wpływ temperatury podłoża na strukturę morfologiczną warstw. Wyznaczone wartości średniej kwadratowej chropowatości powierzchni (R_{rms}) zmieniały się z temperaturą podłoża w wąskich przedziałach małych wartości: $0,9\text{nm} \leq R_{\text{rms}} \leq 2,0\text{nm}$; $0,7\text{nm} \leq R_{\text{rms}} \leq 1,2\text{nm}$ i $0,3\text{nm} \leq R_{\text{rms}} \leq 0,8\text{nm}$, odpowiednio dla warstw wytwarzanych z TMDSN, DMADMS i BDMAMS. Uzyskane rezultaty badań wskazują na możliwość wytwarzania w selektywnym procesie plazmowym CVD warstw SiCN o wysokiej jednorodności morfologicznej.

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

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

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

W roku 2006 zajmowano się syntezą i analizą strukturalną szeregu deuterowanych modyfikacji tripeptydu Tyr(D)AlaPhe. We wcześniejszych badaniach wykazano wpływ obecności (D)-alaniny na dynamikę analizowanego układu za pomocą zaawansowanych eksperymentów NMR w ciele stałym, obliczeń teoretycznych *ab initio* oraz rentgenografii. Aby dokonać szczegółowej analizy porównawczej otrzymano analog zawierający (L)-alaninę.

Otrzymano układy znakowane jądrami ^2H w pierścieniu tyrozyny i fenyloalaniny dla konfiguracji D i L- alaniny. Wykorzystując rezonans deuterowy analizie poddano dynamikę pierścieni tyrozyny i fenyloalaniny. Nasze badania pozwoliły na określenie podstawowych parametrów strukturalnych i dynamicznych analizowanych peptydów z uwzględnieniem oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych. Zdefiniowano struktury rentgenograficzne dwóch tripeptydów, a otrzymane informacje były spójne z analizą NMR w ciele stałym. Unikalna dynamika wynikająca z obecności izomeru D-alaniny może w istotny sposób decydować o aktywności peptydów opioidowych.

Badano również grupę związków fosforoorganicznych o znaczeniu biologicznym z wykorzystaniem spektroskopii ^{31}P NMR w ciele stałym. W sferze naszych zainteresowań znajdują się sole amoniowe O-fosforylowanych aminokwasów. Dane rentgenograficzne wykazały iż w strukturach tych rolę akceptora protonów przejmują cząsteczki amoniaku, grupa karboksylowa ulega deprotonacji a reszta fosforanowa występuje w postaci monoanionu w przypadku soli amoniowej i dianionu w przypadku soli dionowej. Ważną informacją jest również to, że sól amoniowa krystalizuje z czterema, natomiast dionowa z jedną cząsteczką w części niezależnej komórki elementarnej. Analiza parametrów ekranowania jądra fosforu na podstawie eksperymentów ^{31}P CP/MAS oraz ich skorelowanie z obliczeniami teoretycznymi GIAO na poziomie DFT daje możliwość badania zmian otoczenia elektronowego, dając szereg informacji strukturalnych o badanych układach. Stosowana przez nas strategia recouplingu pozwala zdefiniować relacje pomiędzy widmami w ciele stałym a strukturą rentgenograficzną.

Wyniki badań nad strukturą i dynamiką L-selenometioniny z wykorzystaniem ^{13}C i ^{77}Se NMR w ciele stałym, podparte analizą rentgenograficzną i obliczeniami teoretycznymi GIAO DFT zostały zebrane i omówione w publikacji: "Structure and Dynamics of L-Selenomethionine in the Solid State" *J. Phys. Chem.*, **110**, (25692-25701), 2006.

37 Grant MNiSW 1 T09A 139 30 pt.: „Chemoselektywna fosfitylacja aminoalkoholi via trikoordynacyjne połączenia fosforu”

(Kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski)

Grant realizowany od 3 kwietnia 2006 do 2 kwietnia 2009 r.

Zasadniczym celem projektu jest opracowanie efektywnych metod fosfitylacji aminoalkoholi bez blokowania funkcji aminowej poprzez zastosowanie związków trikoordynacyjnego atomu fosforu. W odróżnieniu od tetrakoordynacyjnych połączeń fosforu, które biorą udział w procesach biologicznych, połączenia fosforoorganiczne P^{III} nie zostały znalezione w naturze. Jednakże ich znaczenie w syntezie biofosforanów jest ogromne. Co więcej wprowadzenie połączeń P^{III} jako odczynników fosfitylujących było przełomem w syntezie biofosforanów. Związki >P-L zawierające dobrą grupę opuszczającą w przeciwieństwie do połączeń fosforowych >P(O)-L, są znacznie bardziej reaktywne w podstawieniu nukleofilowym przy centrum fosforowym.

INNE GRANTY

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

(Kierownik grantu: prof. dr hab. B. Nawrot)

Grant realizowany od 3 stycznia 2005 r. do 31 grudnia 2007 r.

Kontynuowano badania nad wpływem modyfikacji chemicznych w cząsteczkach siRNA na ich zdolność do wywoływania zjawiska RNAi. Zsyntezowano łącznie 22 nowe cząsteczki siRNA skierowane na mRNA białka BACE celem ich wykorzystania do badań wpływu modyfikacji zasad azotowych na zdolność wywoływania zjawiska interferencji RNA w systemie podwójnej fluorescencji. W tej liczbie otrzymano 6 cząsteczek siRNA opartych na sekwencji siRNA BAC - 3 z modyfikacjami na końcach nici sensowej i/lub antysensowej oraz 3 z modyfikacjami w centrum nici antysensowej; 8 cząsteczek siRNA opartych na sekwencji siRNA symetrycznych (siRNA SYM), z modyfikacjami na końcach nici sensowej i/lub antysensowej; 3 siRNA oparte na sekwencji siRNA B3 z modyfikacjami na końcach nici sensowej i/lub antysensowej oraz 5 siRNA opartych na sekwencji siRNA mh6 z modyfikacjami w centrum nici antysensowej. Potwierdzono możliwość manipulacji aktywnością symetrycznych sekwencji siRNA przez wprowadzenie jednostek dihydrourydyny i 2-tiourydyny (cząsteczki SYM modyfikowane na końcach), oraz duży wpływ na strukturę dupleksu zawierającego parę wobble (a co za tym idzie także jego aktywność) wywierany przez sąsiedztwo s2U. Badania przeprowadzono w komórkach HeLa, rozszerzając je następnie na komórki HEK293 i SHDY5Y.

Zweryfikowano doniesienia na temat aktywności hybrydowych cząsteczek siRNA, w których nicią sensową jest nicią DNA lub nicią chimeryczną (DNA-RNA_{2'-OMe}). Potwierdzono aktywność hybrydowych siRNA (złożonych z nici sensowej DNA i antysensowej RNA), które jednak okazały się znacznie mniej aktywne niż macierzysta cząsteczka siRNA BAC.

Podjęto badania nad wyjaśnieniem zróżnicowanej aktywności wyciszającej siRNA syntetycznych i kodowanych w plazmidach pPUR-tRNA-shRNA i pUC-tRNA-shRNA. Wykazano, że przyczyną niezadowolającej aktywności plazmidów pPUR-tRNA mogą być delecje i insercje w ich strukturze wykryte metodą sekwencjonowania.

Kontynuowano badania aktywności rybozymów oraz modyfikowanych atomami siarki deoksyrybozymów 10-23 skierowanych na mRNA białka BACE. Wykazano, że rybozomy wklonowane w plazmid pUC działają niespecyficycznie i są toksyczne dla komórek HeLa. W przypadku modyfikowanych siarką deoksyrybozymów wykazano, że w domenie katalitycznej deoksyrybozymu 10-23 jon magnezu wiąże się do atomów tlenu *pro-R_P* i *pro-S_P* wiązania P5 oraz *pro-R_P* atomu tlenu wiązania P9 i atomu tlenu grupy karbonylowej guanozyny w pozycji 6.

PROJEKT DWUSTRONNY POLSKO-WŁOSKI (prof. dr Barbara Nawrot)

Kontynuowano współpracę z zespołem Prof. Sandro Sorbi, Department of Neurological and Psychiatric Sciences, University of Florence w ramach projektu "Study of the factors of susceptibility in Alzheimer disease", finansowanego przez Włoskie Ministerstwo Współpracy z Zagranicą. W ramach projektu badano zastosowanie strategii RNAi do selektywnego, sekwencyjnie specyficznego wyciszania punktowego mutantu preseniliny PS-1 (Leu392→Val) w fibroblastach 4NOV w obecności genu typu dzikiego, co stwarzało możliwość obniżenia poziomu beta-amyloidu. Wykazano, że stosując odpowiednio zaprojektowany oligonukleotyd siRNA-1 obniżono poziom peptydu amyloidowego Aβ42 w zmutowanych fibroblastach o ok. 50% nie zmieniając jego poziomu w komórkach CELMA typu dzikiego. Związek siRNA-2, zawierający dodatkowe modyfikacje, nie wykazywał takiego efektu.

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

Opublikowano artykuły: *Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions*, w Progress in Polymer Science oraz 5 oryginalnych artykułów w ramach koordynacji badań w dziedzinach: WorkPackage 2: Polymer Characterization, WorkPackage3 Blends i WorkPackage3 Composites. Do druku zaakceptowano dwa inne artykuły z koordynowanych dziedzin. Wygłoszono 1 referat plenarny związany z obszarami koordynacji.

Kontynuowano badania nad wpływem ścinania na zestalanie kompozytów.

**Foresight Technologiczny w zakresie materiałów polimerowych,
WKP 1/1.4.5/2/2006/13/16/594/2006/U**

1. Prace przygotowawcze:

Pracownicy CBMiM PAN zostali członkami paneli roboczych M1 (A. Gałęski, P. Kubisa), M4(S. Penczek, E. Piórkowska), M5(E. Piórkowska), P1(Z. Bartczak), P4 (A. Gałęski), W1 (J.K. Jeszka), W2 (St. Słomkowski), i zespołów roboczych: ZR1 (St. Penczek), ZR2 (A. Gałęski). Członkowie paneli zebrali się dwukrotnie na zebraniach, na których omówiono zakres prac w najbliższym okresie oraz zdefiniowano zakresy działań w ramach poszczególnych paneli. Określono technologie, które będą przedmiotem badań w ramach Foresightu. Członkowie paneli z CBMiM PAN otrzymali przydział zadań zgodny ze swoim najlepszym doświadczeniem. Wybrano również ekspertów zewnętrznych.

2. Pozyskiwanie informacji i danych

W ramach prac w panelach członkowie paneli z CBMiM PAN przygotowali opracowania dotyczące technologii i trendów technologicznych wytypowanych w ramach prac przygotowawczych oraz wzięli udział w szeregu spotkaniach paneli. Opracowano szereg macierzy SWOT dotyczących ocenianych technologii i trendów technologicznych.

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

Przeprowadzono badania nad syntezą chiralnych monomerycznych układów tiofenowych funkcjonalizowanych w pozycji 3 podstawnikami ze stereogenicznym heteroatomem oraz opracowano warunki ich polimeryzacji do odpowiednich struktur politiofenów sprzężonych w pozycji α . Zasadniczym celem projektu było opracowanie metod syntezy racemicznego i optycznie czynnego sulfotlenku 2-(3-tienylo)etylo(metylo)-p-toluenowego oraz zbadanie warunków ich polimeryzacji. Przeprowadzono analogiczne eksperymenty dla racemicznych i optycznie czynnych O-(3-tienyloalkano) t-butylo(adamantylo) sulfonianów. Polimeryzacja odpowiednich estrów O-3-tienyloalkanowych kwasu t-butylo(adamantylo)sulfonowego została przeprowadzona w warunkach reakcji opracowanych jak dla metody otrzymania politiofenów pochodnych sulfotlenku 2-(3-tienylo)etylo-p-toluenowego. Prowadzono również badania nad wprowadzeniem chiralnego podstawnika binaftolowego do układów oligotiofenowych. Jako modelowe struktury tego typu zostały otrzymane pochodne binaftolowe sprzężone z podstawnikiem bitienylowym w pozycji 6 i 6' pierścienia binaftolowego.

INNE ZLECENIA

Badania finansowane przez firmy zagraniczne

SPRAWOZDANIE
ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

Wymiana osobowa

Wymiana osobowa

W 2006 roku w CBMiM PAN przebywało 39 pracowników naukowych z zagranicy. Pobyty te realizowane były w ramach:

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

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

Ocena merytoryczna i wnioski

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

W 2006 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 39 prac.

SPIS

PUBLIKACJI, REFERATÓW, KOMUNIKATÓW

PRACE OPUBLIKOWANE I PRZESŁANE DO DRUKU

Spis publikacji wydrukowanych w 2006 r.:

(z prawej strony tytułu czasopisma podano **wartość IF'2005**)

IF'2005

a. Monografie, syntezy, podręczniki:

1. A. Skowrońska, R. Bodalski
"Quinquevalent Phosphorus Acids"
Organophosphorus Chemistry, **vol. 35**, chapter, p.169-264
2. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
„The ene-S(II) compounds; Product Subclass 6: Alk-1-enethiols”
„Science of Synthesis”, vol. Ed. G. Molander, G. Thieme Verlag KG., Stuttgart – New York 2006,
vol. **33**, chapter 33.1.6, p. 101-108
3. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
„The ene-S(II) compounds; Product Subclass 7: Metal Alk-1-enethiolates”
„Science of Synthesis”, vol. Ed. G. Molander, G. Thieme Verlag KG., Stuttgart – New York 2006,
vol. **33**, chapter 33.1.9, p. 109-112
4. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
„The ene-S(II) compounds; Product Subclass 8: Alk-1-enyl Sulfides”
„Science of Synthesis”, vol. Ed. G. Molander, G. Thieme Verlag KG., Stuttgart – New York 2006,
vol. **33**, chapter 33.1.7, p. 113-168
5. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
„The ene-S(II) compounds; Product Subclass 9: Alk-1-enylsulfonium Salts”
„Science of Synthesis”, vol. Ed. G. Molander, G. Thieme Verlag KG., Stuttgart – New York 2006,
vol. **33**, chapter 33.1.9, p. 169-175
6. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
„The ene-S(II) compounds; Product Subclass 10: Alk-1-enesulfonic Acid Derivatives”
„Science of Synthesis”, vol. Ed. G. Molander, G. Thieme Verlag KG., Stuttgart – New York 2006,
vol. **33**, chapter 33.1.10, p. 177-182
7. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk
„The ene-S(II) compounds; Product Subclass 11: Alk-1-enyl Disulfides”
„Science of Synthesis”, vol. Ed. G. Molander, G. Thieme Verlag KG., Stuttgart – New York 2006,
vol. **33**, chapter 33.1.11, p. 183-186

b. Artykuły przeglądowe:

1. M. Mikołajczyk, W. H. Midura
Chiral α -Phosphorylvinyl Sulfoxides
Speciality Chemicals Magazine, **26**, 48-51 (2006)
2. M. Bukowiecka-Matusiak, L. A. Woźniak
Struktura DNA od A do Z – biologiczne implikacje różnorodności strukturalnej DNA
Postępy Biochemii, **52**, 229-238 (2006)
3. K. Misiura
Ifosfamide, Metabolic Studies, New Therapeutic Approaches and New Analogs
Mini-Rev. Med. Chem., **6**, 395-400 (2006)
4. B. Nawrot, K. Sipa
Chemical and structural diversity of siRNA molecules
Current Topics in Medicinal Chemistry, **6**, 913-925 (2006) 4,400
5. T. Biela, A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda, S. Penczek
Progress in Polymerization of Cyclic Esters: Mechanism and Synthetic Applications 0,913

Macromolecular Symposia **240**, 47-55 (2006)

6. M. Hess, R. G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvil, P. Kubisa*, W. Mormann, R. T. F. Stepto, D. Tabak, J. Vohlidal, E. S. Wilks
Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions - (IUPAC recommendations 2006)
Pure & Appl. Chem. **78**, 2067-2074 (2006) 1,679
7. P. Kubisa
Perspektywy zastosowań cieczy jonowych w chemii polimerów
Polimery **51**, 485-490 (2006) 0,990
8. E. Piorkowska, A. Galeski and J. M. Haudin
Critical assessment of overall crystallization kinetics, theories and predictions
Progress Polym. Sci., **31**, 549-575 (2006) 16,045

c. Artykuły naukowe:

1. P. Bałczewski, A. Szadowiak, T. Białas
The Iodine Atom Transfer Addition Reaction (1-ATRA) Initiated by AIBN: Optimization, Scope and Radical Reactions Pathways
Heteroatom Chem., **17**, 22-35 (2006) 0,915
2. E. Krawczyk
A Simple Thiophosphates Based Method for α -Alkylidenation of Lactones
Synthesis, 716 (2006) 2,402
3. M. L. Christ, M. Zabłocka, S. Spencer, R. J. Lavender, M. Lemaire, J. P. Majoral
Cyclic β -iminophosphine: New P-stereogenic Ligand for the Asymmetric Catalysed Hydrogenation of Ketones
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **245**, 210-216 (2006) 2,348
4. P. Kielbasiński, M. Albrycht, R. Żurawiński, M. Mikołajczyk
Lipase-mediated Kinetic Resolution of Racemic and Desymmetrization of Prochiral Organophosphorus P-boranes
Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, **39**, 45-49 (2006) 1,685
5. W. H. Midura
(S)-Dimethylsulfonium-(p-tolylsulfanyl) Methylidene: A New Chiral Sulfur Ylide and Its Use in Asymmetric Epoxidation
Synlett, 733-736 (2006) 2,693
6. P. Bałczewski, M. Koprowski, A. Bodzioch, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska
Unusual Transformation of the Diarylmethanol Derivative into Unknown 1,2,3,6,7,10-Hexahydroxylated Anthracene System
J. Org. Chem., **71**, 2899-2902 (2006) 3,675
7. P. Bałczewski, A. Szadowiak, T. Białas, W. M. Wieczorek, B. Balińska
Synthesis of Both R_P and S_P Enantiomers of Unsymmetrical Methylphosphonates Based on A New Approach Utilizing P-ester Bond with α -Hydroxyacids
Tetrahedron: Asymmetry, **17**, 1209-1216 (2006) 2,429
8. M. Zabłocka, C. Duhayon
Design of Neutral, Mono- or Di-Cationic Water Soluble Trihydrazidophosphoradamantanes
Tetrahedron Lett., **47**, 2687-2690 (2006) 2,477
9. A. E. Diaz-Alvarez, P. Crochet, M. Zabłocka, C. Duhayon, V. Cadierno, J. Gimeno, J. P. Majoral
Water-soluble Groups 8-9 Transition Metal Complexes Containing a Trihydrazinophosphadamantane Ligand: Catalytic Application in Isomerization of Allylic Alcohols and Cycloisomerization of (Z)-Enynols in Aqueous Medium
Advanced Synthesis and Catalysis, **348**, 1671-1679 (2006) 4,632
10. M. Mikołajczyk, J. A. Krysiak, W. H. Midura, M. W. Wieczorek, E. Różycka-Sokołowska
A General Route to Racemic and Enantiomeric Carbo- and Heterocyclic Vinyl Sulfoxides via Tandem Michael Addition/Horner Olefination of α -Phosphorylviny Sulfoxides
J. Org. Chem., **71**, 8818-8823 (2006) 3,675

11. E. Robe, C. Ortega, M. Mikina, M. Mikołajczyk, J.-C. Daran, M. Gouygou
Stereochemically dynamic 2,2'-biphosphole ligands for asymmetric catalysis
Organometallics, **24**, 5549-5559(2005) (nie wykazano w roku 2005) 3,473
12. M. Koprowski, J. Łuczak, E. Krawczyk
Asymmetric Oxidation of Enol Phosphates to α -Hydroxy Ketones by (Salen)manganese (III) Complex. Effect of the Substitution Pattern of Enol Phosphate on the Stereochemistry of Oxygen Transfer
Tetrahedron, **62**, 12363-12374 (2006) 2,610
13. A. E. Diaz-Alvarez, P. Crochet, M. Zabłocka, V. Cadierno, C. Duhayon, J. Gimeno, J. P. Majoral
Imination Reactions of Free and Coordinated 2-Diphenylphosphino-1-phenyl-phospholane: Access to Regioisomeric Ruthenium (II) Complexes Containing Novel Imino-phosphorane-phosphine Ligands
New J. Chem., **30**, 1295-1306 (2006) 2,574
14. P. Guga, B. Karwowski, D. Błaziak, M. Janicka, A. Okruszek, B. Rębowska, W. J. Stec
Cyclization versus oligomerization of S_P - and R_P -5'-OH-N4-benzoyl-2'-deoxycytidine-3'-O-(2-thio-4,4-pentamethylene-1,3,2-oxathiaphospholane)s
Tetrahedron, **62**, 2698-2704 (2006) 2,610
15. B. Nawrot, M. Sobczak, M. Wójcik, M. Janicka, M. Nowak, M. Cypryk, W. J. Stec
A novel class of DNA analogs bearing 5'-C-phosphonothymidine units: synthesis and physicochemical and biochemical properties
Oligonucleotides, **16**, 68-82 (2006) 3,143
16. L. A. Woźniak, M. Bukowiecka-Matusiak, M. Góra, W. J. Stec
One-pot synthesis of dinucleoside (3',5')-methylphosphonothioates and their seleno congeners via the phosphonotriazolidite approach
Synlett, 1331-1334 (2006) 2,693
17. P. Guga, M. Boczkowska, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Nawrot, S. Antoszczyk, W. J. Stec
Enhanced P-stereodependent stability of complexes formed by phosphorothioate oligonucleotides due to involvement of sulfur as strong hydrogen bond acceptor
Pure Appl. Chem., **78**, 993-1002 (2006) 1,679
18. K. Stec-Michalska, Ł. Pęczek, A. Krakowiak, G. Klupińska, J. Chojnacki, B. Michalski, B. Nawrot
Determination of the level of mRNA of fragile histidine triad (FHIT) protein in the gastric mucosa of cigarette smoking patients with nonulcer dyspepsia infected with Helicobacter pylori
Gastroenterologia Polska, **13**, 259-263 (2006)
19. K. Kurdziel, S. Olejniczak, A. Okruszek, T. Głowiak, R. Kruszyński, S. Materazzi, M. J. Potrzebowski
Search on structure and ligands exchange for palladium(II) complexes with N-allyl-imidazole; X-ray and solid-state/solution NMR studies
J. Organomet. Chem., **691**, 869-878 (2006) 2,025
20. B. Knobloch, H. Sigel, A. Okruszek, R. K. O. Sigel
Acid-base properties of the nucleic-acid model 2'-deoxyguanylyl(5'→3')-2'-deoxy-5'-guanylate, $d(\text{pGpG})^3$, and of related guanine derivatives
Org. Biomol. Chem., **4**, 1085-1090 (2006) 2,547
21. P. Bieganski, H. F. Seidle, M. Wójcik, C. Brenner
Synthetic, Lethal and Biochemical Analyses of NAD and NADH Kinases in Saccharomyces cerevisiae Establish Separation of Cellular Functions
J. Biol. Chem., **281**, 22439-22445 (2006) 5,854
22. M. Wójcik, H. F. Seidle, P. Bieganski, C. Brenner
Glutamine-dependent NAD⁺ synthetase. How a two-domain, three-substrate enzyme avoids waste
J. Biol. Chem., **281**, 33395-33402 (2006) 5,854
23. P. Wójcik, M. Wójcik
Effect of boron fertilization on sweet cherry tree yield and fruit quality
Journal of Plant Nutrition, **29**, 1755-1766 (2006) 0,497
24. I. Papiewska-Pająk, S. Antoszczyk
Regulation of beta1 integrin expression in endothelial cells by chimeric tRNA(Val) ribozyme
Acta Biochim. Polon., **53**, 311-316 (2006) 1,863
25. S. Antoszczyk, K. Taira, Y. Kato

- Correlation of structure and activity of short hairpin RNA*
Nucleic Acids Symp. Ser, **50**, 295-296 (2006)
26. M. Baško, P. Kubisa
Cationic Copolymerization of ϵ -Caprolactone and L,L-Lactide by an Activated Monomer Mechanism
J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem. Ed., **44**, 7071-7081 (2006) 3,027
27. M. Baško, T. Biedroń, P. Kubisa
Polymerization processes in ionic liquids. Cationic polymerization of styrene
Macromol. Symp., **240**, 107-113 (2006) 0,913
28. M. Bednarek, P. Kubisa
Cationic polymerization of 2-hydroxymethyltetrahydrofuran
J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem. Ed., **44**, 6484-6493 (2006) 3,027
29. M. Bednarek
Functionalization of multihydroxyl branched poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane). Synthesis of star poly(ethylene oxide)
Polimery, **51**, 727-734 (2006) 0,990
30. T. Biela, A. Duda, S. Penczek
Enhanced Melt Stability of Star-shaped Stereocomplexes as Compared with Linear Stereocomplexes
Macromolecules, **39**, 3710-3713 (2006) 4,024
31. T. Biela, I. Polanczyk
One-pot Synthesis of Star-shaped Aliphatic Polyesters with Hyperbranched Cores and their Characterization with Size Exclusion Chromatography
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **44**, 4214-4221 (2006) 3,027
32. S. I. Kozlov, G. Lapienis, G. V. Rakova, K. S. Kazanskii
Atom Transfer Radical Polymerization of Poly(oxyethylene oxide) Macromonomers in Aqueous Media
Vysokomol. Soedin., Ser. A, **48**, 1758-1773, (2006) (Polymer Science, Ser. A, **48**, 1022-1034, (2006)) 0,558
33. J. Pretula, K. Kaluzynski, B. Wisniewski, R. Szymanski, T. Loontjens, S. Penczek
H₃PO₄ in a direct synthesis of oligo-poly(ethylene phosphate) from ethylene glycol
J. Polym.Sci. Part A: Pol. Chem. Ed., **44**, 2358-2362 (2006) 3,027
34. Z. Bartczak, M. Pracella
Blends of Propylene-ran-Ethylene and Propylene-ran-(1-Butene) Copolymers: III. Crystal Superstructure and Mechanical Properties
Eur. Polym. J., **42**, 1819-1829 (2006) 1,765
35. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation of the γ phase isotactic polypropylene in plane-strain compression
Macromolecules, **39**(14), 4811-4819 (2006) 4,024
36. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation behavior of β phase isotactic polypropylene in plane-strain compression at room temperature
Polymer, **47**, 8562-8574 (2006) 2,849
37. J. Gołębiewski, A. Różański, A. Gałęski
Badanie procesu wytwarzania nanokompozytu polipropylenu z montmorylonitem
Polimery, **51**(5), 374-381 (2006) 0,990
38. Xiaou Chen, A. Galeski, G. H. Michler
Morphological alteration of polyamide 6 subjected to high plane-strain compression
Polymer, **47**, 3171-3185 (2006) 2,849
39. T. Bernal-Lara, R. Masirek, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, A. Galeski
Morphology Studies of Multilayered HDPE/PS Systems
J. Appl. Polym. Sci., **99**, 597-612 (2006) 1,072
40. M. Pracella, D. Chionna, I. Anguillesi, Z. Kulinski, E. Piorkowska
Functionalization, Compatibilization and Properties of Polypropylene Composites with Hemp Fibers
Composites Sci. and Technol., **66**, 2218-2230 (2006) 2,184

41. Y. Jin, A. Hiltner, E. Baer, R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski
Formation and Transformation of Smectic Polypropylene Nanodroplets.
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **44** (13), 1795-1803 (2006) 1,739
42. Z. Kulinski, E. Piorkowska, K. Gadzinowska, M. Stasiak
Plasticization of poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)
Biomacromolecules, **7**, 2128-2135 (2006) 3,618
43. B. Lotz, J. Ruan, A. Thierry, G. C. Alfonso, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, A. Galeski
A Structure of Copolymers of Propene and Hexene Isomorphous to Isotactic Poly(1-butene) Form I
Macromolecules, **39**, 5777-5781 (2006) 4,024
44. E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek
Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)
Polymer, **47**, 7178-7188 (2006) 2,849
45. M. Pluta, M.-A. Paul, M. Alexandre, Ph. Dubois
*Plasticized polylactide/clay nanocomposites. I. The role of filler content and its surface organo-
modification on the physico-chemical properties*
J. Polym. Sci., Part B-Polym Phys. **44** (2), 299-311 (2006) 1,739
46. M. Pluta, M.-A. Paul, M. Alexandre, Ph. Dubois
*Plasticized polylactide/clay nanocomposites. II. The effect of aging on structure and properties in
relation to the filler content and the nature of its organo-modification*
J. Polym. Sci., Part B-Polym Phys. **44** (2), 312-325 (2006) 1,739
47. M. Pluta
Melt compounding of polylactide/organoclay: Structure and properties of nanocomposites
J. Polym. Sci., Part B-Polym Phys. **44** (23), 3392-3405, 2006 1,739
48. P. Ulański, S. Kadłubowski, J. K. Jeszka
Nanogel formation by intrachain radiation induced cross-linking: simulation and experiment
Materials Science-Poland, **24**, 467-76 (2006) 0,571
49. J. K. Jeszka, P. Ulański, S. Kadłubowski
*Monte Carlo simulations of nanogels formation by intramolecular recombination of radicals on
polymer chain. Chain-dynamics-controlled dispersive kinetics*
Macromolecules, **39** (2), 857-870 (2006) 4,024
50. J. K. Jeszka and T. Pakula
*Monte Carlo Simulation of linear polymer melts in shear flow. Effect of shear stress and confined
space on chain dynamics*
Polymer, **47**, 7251-7258 (2006) 2,849
51. A. Tracz, A. Mierczynska, K. Takimiya, T. Otsubo, N. Niihara, J. K. Jeszka
Conducting polymer films with new organic donor MDT-TSF: preparation and properties
Materials Science-Poland, **24**(2), 517-526 (2006) 0,571
52. A. Tracz A, I. Kucińska, J. K. Jeszka
*Unusual crystallization of polyethylene at melt/atomically flat interface: Lamellar thickening growth
under normal pressure*
Polymer, **47** (20) 7251-7258 (2006) 2,849
53. A. Tracz, S. Wójcik, M. Kłos
Fabrication of thin oriented organic layers and micropatterns by zone casting
Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies, **2**(4) 142-151 (2006)
54. P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, E. Bryszewska
*Gold Nanoparticles from Oxonium Precursor: Synthesis in the Presence of Primary Amine and
Characterization*
Polish J. Chem., **80**, 1845-1855 (2006) 0,513
55. P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, E. Bryszewska
High - temperature synthesis of gold nanoparticles - towards organized gold arrays
Scientific Bulletin No 987, PŁ, Physics Vol. **26**, 103-110 (2006)
56. I. Błaszczuk-Łęzak, A. M. Wróbel, T. Aoki, Y. Nakanishi, I. Kucinska, A. Tracz
*Remote nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane
precursor. 1. Growth mechanism, structure, and surface morphology of silicon carbonitride films*
Thin Solid Films, **497**, 24-34 (2006) 1,569

57. I. Błaszczuk-Łęzak, A. M. Wróbel, D. M. Bielinski
Remote nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane precursor. 2. Properties of deposited silicon carbonitride films
Thin Solid Films, **497**, 35-41 (2006) 1,569
58. I. Błaszczuk-Łęzak, A. M. Wróbel, M. P. M. Kivitorma, I. J. Vayrynen, T. Aoki
Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbonitride films from a (dimethylamino)dimethylsilane precursor: Characterization of the process, chemical structure, and surface morphology of the films
Diamond Relat. Mater., **15**, 1484-1491 (2006) 1,988
59. I. Błaszczuk-Łęzak, A. M. Wróbel, D. M. Bielinski
Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition of silicon carbonitride films from a (dimethylamino)dimethylsilane precursor: Compositional and structural dependencies of film properties
Diamond Relat. Mater., **15**, 1650-1658 (2006) 1,988
60. A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe
Type of precursor and synthesis of silicon oxycarbide (SiOxCyH) thin films with a surfatron microwave oxygen/argon plasma
J. Vac. Sci. Technol., **A24**, 988-994 (2006) 1,399
61. A. M. Wróbel, I. Błaszczuk-Łęzak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska
Właściwości cienkich warstw węglaozotku krzemu wytwarzanych w selektywnym procesie plazmowym CVD
Inżynieria Materiałowa, **5**, 1275-1277 (2006)
62. M. Cypryk, B. Delczyk
Nowe polisiloksany gradientowe
Polimery **51(7-8)**, 18-25 (2006) 0,990
63. E. D. Gómez, D. Albert, J. Mattiza, H. Duddeck, J. Chojnowski, M. Cypryk
Enantiodifferentiation of a silane and its carbaanalogue by the dirhodium method –Silan-dirhodium salt interaction
Tetrahedron: Asymmetry, **17**, 1743–1748 (2006) 4,429
64. P. Buchalski, M. Cypryk, J. Lipkowski, S. Pasynkiewicz, A. Pietrzykowski
Novel tetrahedral tetranickel cluster with alkylidyne ligand (NiCp)₄(μ₃-CR)
J. Organomet. Chem., **691**, 5837–5842 (2006) 2,025
65. J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata, S. Rubinsztajn, J. A. Cella
Oligomerization of hydrosiloxanes in the presence of tris(pentafluorophenyl)borane
Macromolecules, **39**, 3802-3807 (2006) 4,024
66. J. Chojnowski, W. Fortuniak, P. Rościszewski, W. Werel, J. Łukasiak, W. Kamysz, R. Hałasa
Polysilsesquioxanes and oligosilsesquioxanes substituted by alkyl ammonium salts as antibacterial biocides
J. Inorg. Organomet. Polymer Mater., **16 (3)**, 219-230 (2006) 1,659
67. T. Matrab, M. M. Chehimi, J. Pinson, S. Slomkowski, T. Basinska
Growth of polymer brushes by atom transfer radical polymerization on glassy carbon modified by electro-grafted initiators based on aryl diazonium salts
Surf. Interface Anal., **38**, 565–568 (2006) 0,918
68. D. Grande, T. Ganicz, W. A. Stańczyk, S. Boileau
Liquid crystalline materials based on polycarbosilazanes
Int. Soc. Opt. Eng., **6238**, 487-495 (2006)
69. T. Ganicz, T. Pakuła, W. A. Stańczyk
Novel Liquid Crystalline Resins Based on MQ siloxanes
J. Organomet. Chem., **691**, 5052–5055 (2006) 2,025
70. A. Kowalewska, W. A. Stańczyk
New dendrimeric systems based on sterically hindered carbosilane units – synthesis and application
ARKIVOC **part (v)** 110-115 (2006) 0,694
71. S. Sosnowski, P. Woźniak, M. Lewandowska-Szumieł
Polyester Scaffolds with Bimodal Pore Size Distribution for Tissue Engineering 1,891

- Macromol. Biosci., **6**, 425-434 (2006)
72. L. Olah, K. Filipczak, Z. Jaegermann, T. Czigany, L. Borbas, S. Sosnowski, P. Ulański, J. Rosiak
Synthesis, structural and mechanical properties of porous polymeric scaffolds for bone tissue regeneration based on neat poly(ϵ -caprolactone) and its composites with calcium carbonates
Polym. Adv. Technol., **17**, 889-697 (2006) 0,962
73. S. Slomkowski, M. Gadzinowski, S. Sosnowski, I. Radomska-Galant, A. Pucci, C. De Vita, F. Ciardelli
Nanoparticles from polylactide and polyether block copolymers; formation, properties, encapsulation and release of pyrene - fluorescent model of hydrophobic drug
J. Nanosci. Nanotech., **6(9/10)**, 3242-3251(2006) 1,932
74. S. Slomkowski
Biodegradable Nano- and microparticles as carriers of bioactive compounds
Acta Poloniae Pharmaceutica; Drug research, **62**, 351-358 (2006)
75. S. Slomkowski
Hybrid polymeric materials for medical applications
Polimery, **51**, 85-94 (2006) 0,990
76. M. J. Potrzebowski, J. Heliński, S. Olejniczak, W. Ciesielski
Understanding of Self-Organisation of the Inclusion Complexes in the Solid State-DSC, NMR and DFT Studies
J. Phys. Org. Chem., **19**, (53-60), 2006 1,520
77. E. J. Tadeusiak, W. Ciesielski, S. Olejniczak
The determination of enantiomeric excess of valine by ODESSA solid-state NMR experiment
Magn. Reson. Chem., **44**, (905-908), 2006 1,553
78. K. Kurdziel, S. Olejniczak, A. Okruszek, T. Głowiak, R. Kruszyński, S. Materazzi, M. J. Potrzebowski
Search of structure and ligands exchange for palladium(II) complexes with N-allylimidazole; X-ray and solid state/solution NMR studies
J. Organometal. Chem., **691**, (869-878), 2006 2,025
79. M. J. Potrzebowski, G. D. Bujacz, A. Bujacz, S. Olejniczak, P. Napora, J. Heliński, W. Ciesielski, J. Gajda
Study of Molecular Dynamics and the Solid State Phase Transition Mechanism for Unsymmetrical Thiopyrophosphate Using X-Ray Diffraction, DFT Calculations and NMR Spectroscopy
J. Phys. Chem., B., **110(2)**, (761-771), 2006 4,033
80. J. Gajda, J. Pacholczyk, A. Bujacz, E. Bartoszak-Adamska, G. Bujacz, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Structure and Dynamics of L-Selenomethionine in the Solid State
J. Phys. Chem., B, **110**, (25692-25701), 2006 4,033
81. S. Kaźmierski, M. J. Potrzebowski
Solid-state NMR Spectroscopy as a Tool for Searching of Polymorphism of the Bioorganic Compounds
Wiadomości Chemiczne, **60**, 11-12, 2006
82. M. J. Potrzebowski, J. Gajda, W. Ciesielski
Distance Measurements in Disodium ATP hydrates by Means of ^{31}P Double Quantum Two-Dimensional Solid State NMR Spectroscopy
J. Magn. Reson., **179**, (173-181), 2006 2,418
83. M. J. Potrzebowski, W. Ciesielski, K. Ganicz, J. Głuszek, B. Szczygieł, B. Kucharczyk, J. Masalski
 ^{29}Si and ^{13}C solid state NMR as a tool to study of thermal processes in epoxy-silica hybrids
Pol. J. Chem., **80**, (1185-1194), 2006 0,513
84. S. Olejniczak, P. Napora, J. Gajda, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
 ^{31}P Double-Quantum Solid State NMR Study of Phosphoroorganic Compounds with (O)P-O-P-(O), (S)P-O-P(S) and (S)P-S-P(O) Unit
Solid State NMR, **30**, (141-149), 2006 1,410

c. 1. Artykuły naukowe w czasopismach, które ukazały się dotychczas tylko w wersji elektronicznej:

1. Z. H. Kudzin, R. Depczyński, M. H. Kudzin, J. Drabowicz
1-(N-chloroacetyloamino)alkyl-phosphonic Acids – Synthetic Precursors of PHosphonopeptides
Aminoacids DOI 10.1007/s00726-006-0462-3 (2006) 2,172
2. Z. H. Kudzin, R. Depczyński, M. H. Kudzin, J. Łuczak, J. Drabowicz
1-(N-trifluoroacetyloamino)alkyl-phosphonic Acids. Synthesis and Properties
Aminoacids DOI 10.1007/s00726-006-0472-1 (2006) 2,172

c. 2. Publikacje w materiałach konferencyjnych:

1. B. Nawrot
Proteazy aspartylowe w chorobie Alzheimera
Materiały Szkoły Wiosennej Polskiego Towarzystwa Badań Układu Nerwowego "Genetyczne podstawy chorób neurodegeneracyjnych", Warszawa, 2005,
http://www.ptbun.org.pl/archiw/sw05_nawrot.pdf [nie podano w 2005 r.]
2. K. Sipa, N. Nawrot
Mechanizm interferencji RNA i wykorzystanie RNAi dla celów terapeutycznych
Materiały XXIII Zimowej Szkoły Instytutu Farmakologii PAN „Proteomika i genomika w biologii i medycynie”, Red. B. Przewłocka, Kraków, 2006, str. 53-63
3. Z. Bartczak
Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of polyethylene
13th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers DYFP 2006 – Book of Extended Abstracts, Rolduc-Kerkrade, NL, 2006, p. 405-408
4. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation of the g phase isotactic polypropylene in plane-strain compression
13th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers DYFP 2006 – Book of Extended Abstracts, Rolduc-Kerkrade, NL, 2006, p. 413-416
5. A. Galeski, J. Morawiec, J. Mohanraj, Xiaoyu Chen
Deep plastic deformation of commodity crystalline polymers (PE, PP, PA6, POM)
Macro 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings, Rio de Janeiro, July 16-21, 2006
6. M. Pluta, A. Zielińska
Wpływ rozproszenia montmorylonitu na właściwości nanokompozytów z matrycą polilaktydową
Materiały konferencyjne Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne” VII Konferencja Naukowo-Techniczna, 12-14.IX. 2006, Istebna-Beskid, str. 151-154
7. A. Mierczyńska, Ł. Pietrzak i J. K. Jeszka
Nanorurki węglowe jako składnik kompozytów
Materiały XV Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne 2006”, Wydawnictwo PŁ, ISBN 83-7283-197-1 str. 113-114
8. A. Tracz, S. Wójcik, T. Makowski, Y. Geerts, W. Pisula
Zorientowane warstwy ftalocyjaniny H2Pc-O-(14,10)4 otrzymane metodą zone casting
Materiały XV Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne 2006”, Wydawnictwo PŁ, ISBN 83-7283-197-1 str. 151-152
9. S. Wójcik, A. Tracz
Otrzymywanie zorientowanych warstw i mikrowzorów BEDO metodą zone casting
Materiały XV Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne 2006”, Wydawnictwo PŁ, ISBN 83-7283-197-1 str. 161-162
10. P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, E. Bryszewska
Uporządkowane układy nanocząstek złota wytwarzane w warunkach wysokotemperaturowych
Materiały XV Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne 2006”, Wydawnictwo PŁ, ISBN 83-7283-197-1 str. 153-154

d. Referaty:

d.1. referaty - konferencje międzynarodowe:

1. J. Drabowicz
Chiral Sulfur Containing Structures: Selected Synthetic and Structural Aspects
22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, August 20-25, 2006, Saitama, Japan,
Book of Abstracts L-8
2. M. Mikołajczyk
 α -Phosphorylvinyl Sulfoxides: Multifunctional Reagents in Organic Synthesis
Second Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, August 26-28, 2006, Tokyo, Japan,
Abstracts L-13
3. W. J. Stec
Towards new therapeutic strategies. Analogs of nucleic acids and nucleoside polyphosphates
Polish-French Workshop LEA „MOMACHEM”, Toulouse, 31.03.–1.04.2006r.
4. B. Nawrot
Activity of nucleic acid nucleases in the presence of metal ions
Polish-French Workshop LEA „MOMACHEM”, Toulouse, 31.03.–1.04.2006r.
5. B. Nawrot
Intracellular applications of small inhibitory RNAs
Polish-American Seminar „Intracellular applications of small inhibitory RNAs”. Kraków, 25.06.2006r
6. S. Penczek
Mechanism of Cyclic Esters Polymerization
European Polymer Federation Workshop, 15-16.05.2006, Paryż, Francja
7. S. Penczek
From Models of Biopolymers to Other Useful Structures
Korea-Japan Joint Symposium on Polymers, Pusan National University, 10.10.2006, Pusan, Korea
8. S. Penczek
On the Future Chemistry Research
Rolduc Polymer Meeting „Polymer R&D, Quo Vadis?” (wstęp do dyskusji), 22-25.10.2006, Kerkrade,
Holandia
9. S. Penczek
Center of Molecular and Macromolecular Studies
International Conference in Higher Education – “Building International Partnerships in Chemistry and
Chemical Engineering”, 4-5.12.2006, Montpellier, Francja
10. A. Duda, T. Biela, M. Florczak, A. Kowalski, J. Libiszowski, I. Polanczyk, S. Penczek
Controlled Synthesis of Aliphatic Polyesters: from Linear Macromolecules to Star-shaped Stereocomplexes
29th Hamburger Makromolekulares Symposium – International Symposium BIOMATERIALS, 01-05.10.2006,
Hamburg, Niemcy (Book of Abstracts, str. 13)
11. A. Galeski, J. Morawiec, J. Mohanraj, X. Chen
Deep plastic deformation of commodity crystalline polymers (PE, PP, PA6, POM)
World Polymer Congress – MACRO 2006, 41-st International Symposium on Macromolecules, Rio de
Janeiro, Brazil, 16-21 July, 2006
12. A. Galeski, A. Pawlak
Nanocavitation in Plastic Deformation of Crystalline Polymers.
The International Conference on Polymer Characterization, Polychar-14. Nara, Japan, 17-22 April, 2006
13. E. Piorkowska
Influence of spatial confinement on polymer crystallization and structure.
The International Conference on Polymer Characterization, Polychar-14. Nara, Japan, 17-22 April, 2006
14. A. Galeski, J. Morawiec, J. Mohanraj, X. Chen,
*Texture and Properties of Rods Obtained by Rolling with Side Constraints from Commodity Crystalline
Polymers (PE, PP, PA6, POM)*
Euromech Colloquium 487, Structure Sensitive Mechanics of Polymer Materials: Physical and Mechanical
Aspects, Strasbourg, France, Oct.10-13, 2006
15. A. Galeski
Nanocavitation in plastic deformation of crystalline polymers
ROLDUC POLYMER MEETING 2006, October 22-25, Kerkrade, The Netherlands
16. A. Galeski, E. Piorkowska
Polymer composites with layered silicates

European Materials Research Society Fall Meeting 2006, Warsaw, Poland, 4-8 September 2006

17. A. Galeski
Influence of entanglements on crystallization and properties of polymers
5th PIAM (Polymer Injection Advanced Moulding) Meeting, Leuven, Belgium, 30-31.03.2006
18. E. Piorowska, A. Galeski, J-M. Haudin
Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions
6th PIAM (Polymer Injection Advanced Moulding) Meeting, Guimaraes, Portugal, Sept.16-18, 2006
19. A. Tracz
Fabrication of thin oriented organic layers and micropatterns by zone casting
The Fourth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies, September 11-15 2006 Ariel, Israel
20. A. Tracz, I. Kucinska, J. K. Jeszka, G. Ungar
AFM study of lamellar structure of n-alkane C₃₉H₇₈2 and HDPE crystallized at melt/atomically flat interface
"Crystallisation and Structure Formation of Polymers" 8 - 11 October 2006, Mittelwihr Center, France
21. P. Uznański
Nanometer scale in the studies in Polymer Physics Department, CMMS PAS
Workshop LEA "MOMACHEM" 31.03. – 1.04.2006, Tuluza, Francja
22. S. Slomkowski, I. Radomska-Galant, M. Gadzinowski, S. Sosnowski
Nanoparticles from polyester-containing block copolymers as carriers of bioactive compounds
The 5th Multidisciplinary Conference on Drug Research, Darlowko Wschodnie, 15-17 May, 2006, Book of Abstracts, 19-20
23. S. Slomkowski
Biodegradable nano- and microparticulate carriers of bioactive compounds
U.S. – Poland Workshop on Nanoscience and nano-Structured Materials, Poznan, Poland, June 26-28, 2006, Book of Abstract, 335
24. S. Slomkowski
Polymer-inorganic hybrids for medical applications
3rd Central European Conference – Chemistry Towards, Biology, Cracow, Poland, September 8-12, 2006, Book of Abstracts, O21
25. S. Slomkowski, S. Sosnowski, M. Gadzinowski
Nano- and microspheres from polyesters – synthesis, formation and applications for tissue engineering
International Symposium on Biomaterials, Hamburg, Germany, October 1-4, 2006, Book of Abstracts, 5
26. S. Slomkowski, S. Sosnowski, P. Wozniak, M. Lewandowska-Szumiel
Biodegradable polyesters for tissue engineering
Biomaterials in Regenerative Medicine, Wiedeń, Austria, October 22-25, 2006, Abstracts, I-0
27. S. Slomkowski, S. Sosnowski, M. Gadzinowski, A. Pucci, C. de Vitta, F. Ciardelli
Biodegradable external stimuli sensitive nanoparticles
International Workshop From Polymer Modification to Multicomponent Polymer Systems, Smolenie, Słowacja, November 25-28, 2006, Book of Abstracts
28. R. P. Eckberg, A. Kowalewska, W. A. Stańczyk
Novel Iodonium Imidazolide Photocatalysts
Radtech IV (Chicago, 2006)
29. M. J. Potrzebowski
NMR Study of Structure and Dynamics of Amino Acids and Small Peptides in the Solid State
IInd Symposium on Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine; wrzesień 2006; Warszawa

d.2. referaty - konferencje krajowe:

1. B. Nawrot
Mechanizm i zastosowanie zjawiska interferencji RNA
XXIII Zimowa Szkoła Instytutu Farmakologii PAN „Proteomika i genomika w biologii i medycynie”, Kraków, 23.02.2006

2. B. Nawrot
Mechanizm interferencji RNA i zastosowanie
Seminarium „Genomika w medycynie”, Gliwice, 07.06.2006
3. A. Okruszek
Chemiczna synteza kwasów nukleinowych
IX Sesja Posterowa Tematów Prac Dyplomowych Środowiska Chemików Łódzkich – wykład inauguracyjny,
Łódź, 21.06.2006
4. B. Nawrot
Mapping of the functional phosphate groups in the catalytic core of deoxyribozyme 10-23
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
5. D. Błaziak, A. Tomaszewska, A. Jagiełło, P. Guga, W. J. Stec
Synteza p-chiralnych analogów nukleozydo-5'-O-di- oraz 5'-O-trifosforanów
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
6. L. Woźniak
Rezerwatrol - stare obserwacje, nowe koncepcje
Ogólnopolska Konferencja Diabetologiczna, Łódź, 24-25.11.2006
7. S. Penczek
Biominieryzacja i Nowe Metody Polimeryzacji Przyszłością Technologii Polimerów
Konferencja: Technologia Polimerów - Stan Obecny i Perspektywy Postępu, Politechnika Łódzka, 28-
29.09.2006
8. A. Duda, S. Penczek
Kinetyczna i termodynamiczna zdolność cyklicznych estrów alifatycznych do polimeryzacji
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.2006, Materiały Zjazdowe, S4-W1
9. A. Duda
Zastosowanie Spektroskopii ²⁷Al NMR w Badaniach Mechanizmów Polimeryzacji
Szkoła Spektroskopii NMR, Wydział Fizyki i Chemii UŁ, 17.05.2006
10. S. Penczek
Od wielkocząsteczkowych struktur nieorganicznych do hybryd nieorganiczno-organicznych
XXI Ogólnopolskie Seminarium Naukowe, Postęp w Chemii i Fizyce Polimerów, Łódź, 24 listopada 2006
11. A. Gałęski, E. Piórkowska
Nanokompozyty polimerowe z krzemianami warstwowymi - problemy i postępy
XXI Ogólnopolskie Seminarium Naukowe, Postęp w Chemii i Fizyce Polimerów, Łódź, 24 listopada 2006
12. M. Pluta, A. Zielińska
Wpływ rozproszenia montmorylonitu na właściwości nanokompozytów z matrycą polilaktydową
Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne, VII Konferencja Naukowo-Techniczna, 12-14.IX. 2006, Istebna-Beskid
13. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska
Właściwości cienkich warstw węglazotku krzemu wytwarzanych w selektywnym procesie plazmowym CVD
III Konferencja Naukowa „Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni”, Łódź-Spała, październik 2006
14. J. Chojnowski
Nowa generacja katalizatorów w syntezie polisiloksanów.
XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk 18-22 września 2006, Abstrakt S6-W6 str. 157
15. J. Chojnowski
Krzemoorganiczne polimery i materiały hybrydowe
XXI Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Postęp w chemii i fizyce polimerów”, Łódź, 24 listopada 2006
16. J. Chojnowski
Kontrolowane syntezy polisiloksanów o różnej topologii
Sesja Naukowa z Okazji Jubileuszu Profesora Romualda Skowrońskiego, Łódź, 7 grudnia 2006
17. M. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym jako narzędzie w badaniach polimerów nanokompozytowych
Szkoła Spektroskopii NMR, Łódź, maj 2006

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

1. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Uniwersytet Kitasato, Japonia
2. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Uniwersytet Tokai, Japonia
3. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Uniwersytet w Gunma, Japonia
4. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Uniwersytet Kanazawa, Japonia
5. W. J. Stec
Stereocontrolled synthesis of oligo(nucleoside phosphoroselenoates)
Georgia State University, Atlanta, USA, 16.10.2006r
6. A. Duda
Progress in Polymerization of Cyclic Esters: Mechanism and Synthetic Applications
Institute for Material Research and Engineering, Singapur
7. A. Duda
Progress in Polymerization of Cyclic Esters: Mechanism and Synthetic Applications
Laboratory of Polymeric and Composite Materiale, University Mons-Hainaut, Belgia
8. A. Duda
Stereocontrolled Polymerization of Racemic Lactide
Kernchemie und Makromolekulare Chemie, Philipps Universität Marburg, Niemcy
9. T. Biela
Stereocomplexes of star-shaped polylactides
Instytut Polimerów SAN w Bratysławie, Słowacja
10. G. Łapienis
Star-shaped macromolecules containing poly(ethylene oxide).
Uniwersytet P.M. Curie w Paryżu, Francja
11. A. Galeski
Competition between nanoscale cavitation and crystal plasticity. Emphasized case of HDPE
Ecole des Mines de Nancy , March 14, 2006, Nancy
12. A. Galeski, A. Pawlak
Nanocavitation in Plastic Deformation of Crystalline Polymers
Case Western Reserve University, Macromolecular Science Dept, May 21, 2006
13. E. Piorkowska, Z. Kulinski
Plasticization of Poly(L-lactide) with Poly(propylene glycol)
Case Western Reserve University, Macromolecular Science Dept, May 21, 2006
14. T. Basińska
Polymeric microspheres with hydrophilic interface; synthesis, properties, application in medical diagnostics
Uniwersytet Paris 7, Paryż, Francja
15. M. Potrzebowski
Solid State NMR Spectroscopy as a Tool in Structural Studies of Biological Samples and Synthetic Materials
12 stycznia 2006, Singapur

d.4. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych

1. M. Mikołajczyk
Sulfotlenki α -Fosforylowinyłowe: Wielofunkcyjne Reagenty w Syntezie Asymetrycznej
Uniwersytet Łódzki, 7.12.2006

2. B. Nawrot
Terapeutyczne kwasy nukleinowe
Instytut Chemii Organicznej PŁ, Łódź, 23.01.2006r.
3. B. Nawrot
Interferencja RNA - mechanizm i zastosowanie do badań funkcjonalnych i w terapii
Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań, 23.05.2006r.
4. A. Duda
Zastosowanie spektrometrii MALDI-TOF w Chemii Polimerów
Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź, 23.11.2006
5. M. Cypryk
Badania polimerów krzemoorganicznych za pomocą spektroskopii ²⁹Si NMR
Szkoła Spektroskopii NMR, Łódź, 17 maja 2006 r.
6. W. Stańczyk
Ciekłe kryształy w optoelektronice
Polskie Towarzystwo Elektrotechniki Teoretycznej i Stosowanej, Politechnika Łódzka, 08 marca 2006 r.
7. M. Potrzebowski
Zastosowania spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach strukturalnych połączeń bioorganicznych
Uniwersytet w Białymstoku, październik 2006
8. S. Kaźmierski
Wprowadzenie do dwuwymiarowej spektroskopii NMR
Uniwersytet w Białymstoku, październik 2006

e. Komunikaty:

e.1. komunikaty - konferencje międzynarodowe:

1. W. H. Midura
A New Chiral Sulfonium Ylide and Its Use in Asymmetric Epoxidation and Cyclopropanation
ISOCS-22, Saitama, Japan, August 20-25, 2006, Book of Abstracts OB-14
2. M. Mikołajczyk
Asymmetric Cyclopropanation of Chiral Vinyl Sulfoxides as a Method of the Synthesis of Biologically Active Compounds
ISOCS-22, Saitama, Japan, August 20-25, 2006, Book of Abstracts OA-05
3. J. Drabowicz, A. Zając, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, M. W. Wieczorek, A. Filipczak, B. Morzyk-Ociepa
Can ortho-Sulfinylprefluorocumyl Alcohols Remain in an Equilibrium with Hypervalent, Monocyclic Hydroxysulfurane Structures?
18th International Symposium on Fluorine Chemistry, Bremen, Germany, July 30 – August 4, 2006, Book of Abstracts, p. 154
4. K. Stec-Michalska, Ł. Pęczek, A. Krakowiak, B. Michalski, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, G. Klupińska, P. Wichan, B. Nawrot
Expression of somatostatin receptor subtype 3 (SSTR3) in the gastric mucosa of patients with a family history of gastric cancer and infected with Helicobacter pylori
14 United European Gastroenterology Week, Berlin, 21-25.10.2006
5. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation of the γ phase isotactic polypropylene in plane-strain compression;
EUROMECH Colloquium 487: Structure Sensitive Mechanics of Polymer Materials: Physical and Mechanical Aspects, Strasbourg, France, 10-13.10.2006
6. J. Mohanraj, D. C. Barton, A. Galeski, I. M. Ward
Orientation of Polyoxymethylene by Rolling with Side Constraints
EUROMECH Colloquium 487: Structure Sensitive Mechanics of Polymer Materials: Physical and Mechanical Aspects, Strasbourg, France, 10-13.10.2006

7. A. Tracz, I. Kucinska, J.K. Jeszka, G. Ungar
AFM study of lamellar structure of n-alkane C390H782 and HDPE crystallized at melt/atomically flat interface
Crystallisation and Structure Formation of Polymers, 8 - 11 October 2006, Mittelwihr Center, France
8. S. Słomkowski
Assemblies of macromolecules, nano and microparticles at solid- liquid interfaces
Workshop LEA MOMACHEM, Tuluza, Francja, 31 marca – 1 kwietnia 2006
9. J. Gajda
The influence of inter- and intramolecular interactions in the solid state on ³¹P NMR shielding parameters for bioorganic phosphates
4th German-Polish Workshop; Modern Aspects in Organic Synthesis, Bioorganic Chemistry and Natural Product Research; czerwiec 2006
10. J. Pacholczyk, M. J. Potrzebowski, J. Kalisiak, J. Jurczak
Planar Chirality. Chiral Crystals from Achiral Compounds
58. Sjezd Asociací Chemických Společností, Usti nad Labem, Czechy, wrzesień 2006
11. J. Gajda, M. J. Potrzebowski, W. Ciesielski
³¹P solid state NMR study of bioorganic phosphates
IInd Symposium on Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine; wrzesień 2006

e.2. komunikaty - konferencje krajowe:

1. E. Krawczyk, M. Koprowski
Nowa Droga Syntezy α -Hydroksyketonów z Zastosowaniem Związków Fosforoorganicznych
XLIX Zjazd PTChem, 18-22.09.2006, Gdańsk, Materiały Zjazdowe S2 K-20
2. W. H. Midura
Nowy Chiralny Ylid Sulfoniowy i jego Zastosowanie w Reakcjach Epoksydowania i Cyklopropanowania
XLIX Zjazd PTChem, 18-22.09.2006, Gdańsk, Materiały Zjazdowe S2 K-2
3. P. Balczewski, A. Szadowiak, T. Biała, W. M. Wieczorek, A. Balińska
Nowe Podejście do Syntezy obu Enancjomerów Niesymetrycznych Metylofosfonianów Oparte o Wykorzystanie Wiązania P-Estrowego z α -Hydroksykwasami
XLIX Zjazd PTChem, 18-22.09.2006, Gdańsk, Materiały Zjazdowe S2 K-5
4. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Mielniczak
Wybrane Monomeryczne i Oligomeryczne Pochodne Tiofenu Funkcjonalizowane Chiralnymi Podstawnikami
III Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem „Postępy w syntezie związków nieracemicznych”, 12-14.10, 2006, Karpacz, K-7
5. P. Kiełbasiński, M. Rachwański, M. Mikołajczyk
Katalizowane Enzymami Deracemizacja i Desymetryzacja jako Metody Syntezy Chiralnych Połączeń Heteroorganicznych
III Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem „Postępy w syntezie związków nieracemicznych”, 12-14.10, 2006, Karpacz, K-17
6. B. Bujnicki, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk, M. Chmielewski, K. Borsuk, M. W. Wieczorek, A. D. Filipczak
Reakcje Cyklicznych Siarczynów Pochodnych α -D-Glukofuranozy z Odczynnikami Grignarda
III Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem „Postępy w syntezie związków nieracemicznych”, 12-14.10, 2006, Karpacz, K-13
7. J. Drabowicz, A. Zając, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, M. W. Wieczorek, A. Filipczak, B. Morzyk-Ociepa
Synteza Chiralnych Alkoholii orto-Sulfinyloperfluorokumylowych Istniejących w Równowadze z Hiperwalentnymi, Monocyklicznymi Strukturami Hydroksylsulfuranowymi
III Seminarium Sekcji Chemii Organicznej PTChem „Postępy w syntezie związków nieracemicznych”, 12-14.10, 2006, Karpacz, K-21
8. B. Michalski
Poziom ekspresji genu białka Fhit a cytotoksyczność szczepów H. pylori
II Międzynarodowa i XLIV Ogólnopolska Konferencja Studenckich Towarzystw Naukowych i Młodych Lekarzy, Łódź, 30.03.-1.04.2006

9. K. Widera
Aktywność katalityczna tiofosforanowych analogów deoksyrybozymów
VI Seminarium Doktorantów Łódzkich Placówek Chemicznych, Łódź, 27.04.2006
10. L. A. Woźniak
Niejonowe analogi kwasów nukleinowych jako sondy strukturalne w biologii molekularnej - synteza i właściwości
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
11. M. Deka, A. Okruszek
Chemiczna synteza koniugatów 3'-O-nukleozydowych z 1- α -metylo-D-mannopiranozydem
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
12. L. A. Woźniak, M. Bukowiecka - Matusiak, M. Góra
Niejonowe analogi kwasów nukleinowych jako sondy strukturalne w biologii molekularnej – synteza i właściwości
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
13. M. Florczak, A. Duda, J. Libiszowski, S. Penczek
Kopolimeryzacja L,L-Laktydu z ϵ -Kaproilaktonem
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.06, Materiały Zjazdowe, S4-P14
14. I. Polańczyk, T. Biela
Nowa metoda syntezy silnie rozgałęzionych gwiazdzistych poliestrów alifatycznych z użyciem bis-laktonu
Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Św. Katarzyna, 5-9.04.2006
15. T. Biela
Polilaktyd – Tworzywo sztuczne XXI wieku?
Seminarium Światowy Rynek Opakowań Biodegradowalnych, Poznań, wrzesień 2006
16. M. Cypryk, B. Delczyk, P. Pospiech
Modyfikacje polimerów siloksanowych
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk 2006, Materiały Zjazdowe S4-K1, 111
17. J. Pacholczyk, M. J. Potrzebowski, J. Kalisiak, J. Jurczak
Badanie natury chiralności planarnej za pomocą spektroskopii NMR
XXXIX Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, 30 listopada i 1 grudnia 2006
18. A. Sroka, I. Kaczyńska, D. Smuga
Zastosowanie spektrometrii mas do analizy sekwencji modyfikowanych deoksyrybozymów
Wiosenny Zjazd SSPTCh, Św. Katarzyna, kwiecień 2006
19. J. Pacholczyk, M. J. Potrzebowski, J. Kalisiak, J. Jurczak
Badanie natury chiralności planarnej za pomocą spektroskopii NMR
Wiosenny Zjazd SSPTCh, Św. Katarzyna, kwiecień 2006
20. J. Gajda
Nowe zastosowania spektroskopii ^{31}P NMR w ciele stałym w badaniach strukturalnych połączeń bioorganicznych
VI Seminarium Doktorantów Łódzkich Placówek Chemicznych, kwiecień 2006

f. Postery:

f.1. konferencje międzynarodowe

1. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Mikołajczyk, R. Wijnmans, F. P. J. T. Rutjes, B. Zwanenburg
Enzyme-promoted Hydrolysis of Prochiral bis-(Cyanomethyl) Sulfoxide
22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-22), Saitama, Japan, 20-25 August, Abstract Book, P-60
2. J. Nowaczyk, B. Bujnicki, J. Drabowicz, A. Rykowski
The First Optically Active 6,6'-Sulfinyl 2,2'-Bipyridines
22nd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-22), Saitama, Japan, 20-25 August, Abstract Book, P-56

3. J. Drabowicz, M. Mikina, A. Zając, M. Janicka, M. Mikołajczyk, Y. Yamamoto, M. Yamashita, S. Matsukawa, K.-y. Akiba
Optically Active 9-p-Toluenesulfinyl-1,8-dimethoxyanthracene: Preparations and the Room Temperature Equilibria with Structures of Higher Coordination
Second Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, The University of Tokyo, Japan, August 26-28, 2006, Abstracts, P-3, p. 91
4. M. Szyrej, M. W. Wieczorek, P. Kielbasiński, M. Albrycht, M. Mikołajczyk
The Crystal and Molecular Structures of (+)- and (-)-O-Isopropyl(hydroksymethyl) phenylphosphinate
XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lwów, Ukraina, 28-31.05.2006, Abstract Book, p. 137
5. A. Balińska, M. W. Wieczorek, P. Bałczewski, B. Bachowska, T. Biała, R. Biczak
Crystal and Molecular Structure of 6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene-ethyl-3-methyl-3-H-imidazol-1-ium Toluene-4-sulfonate
XII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lwów, Ukraina, 28-31.05.2006
6. Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, A. Krakowiak, B. Michalski, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, G. Klupińska, B. Nawrot
The level of FHIT gene expression versus cytotoxicity of Helicobacter pylori strains
International Conference on Helicobacter Pylori, Wrocław, 7-9.09.2006
7. P. Wang, W. J. Stec, M. J. Otto, K. A. Watanabe
Synthesis of 2'-deoxy-2'-fluoro-2'-C-methylcytidine from uridine as a potent hepatitis C virus inhibitor
232nd American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, USA, 10-14.09.2006
8. T.-F. Chou, J. Baraniak, X. Zhou, C. R. Wagner
Phosphoramidate pronucleotides: A comparison of the phosphoramidase substrate specificity of human and E. coli histidine triad nucleotide binding proteins (hint)
232nd American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA, USA, 10-14.09.2006
9. K. Sipa, E. Sochacka, J. Kaźmierczak-Barańska, M. Maszewska, M. Janicka, G. Nowak, B. Nawrot
Impact of base modifications on structure, thermodynamic stability and silencing activity of short interfering RNA
Symposium "RNA Chemistry Meets Biology", Lund University, Szwecja, 29-30.09.2006
10. M. Bednarek, K. Jankova, S. Hvilsted
Implementation of ATRP for synthesis of novel acrylate polymers intended for biomedical applications
„Nordic Polymer Days”, 29-31.05.2006, Kopenhaga, Dania
11. Z. Bartczak
Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of polyethylene
Deformation, Yield and Fracture of Polymers - 13th International Conference, Kerkade, The Netherlands, 10-13.04.2006
12. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation of the γ phase isotactic polypropylene in plane-strain compression
Deformation, Yield and Fracture of Polymers - 13th International Conference, Kerkade, The Netherlands, 10-13.04.2006
13. M. Slouf, J. Kratochvil, J. Baldrian, E. Pavlova, J. Hromadkova, R. Masirek, E. Piorkowska
Supermolecular Structure Changes in Polypropylene Filled with Au Nanoparticles
World Polymer Congress – MACRO 2006, 41-st International Symposium on Macromolecules, Rio de Janeiro, Brazil, 16-21 July, 2006
14. M. Pracella, D. Chionna, Z. Kulinski, R. Masirek, E. Piorkowska, A. D'Alessio
Polymer composites with hemp fibres: functionalization, reactive mixing, thermal and mechanical behavior
Symposium on Polymer Architecture, Budapest, Hungary, 30 Aug-1 Sept, 2006
15. R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, M. Mucha
Influence of thermal history on nonisothermal crystallization of poly(L-lactide).
COST P12 Conference: Crystallisation and Structure Formation of Polymers. Mittelwihr, France, 8-11 October 2006
16. A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A. M. Wróbel, A. R. Gonzalez-Elipse
Structure and properties of thin films deposited in PECVD from organosilicon precursors
The First Central European Symposium on Plasma Chemistry, Gdańsk, maj 2006

17. W. Stańczyk, T. Ganicz, E. Białecka-Florjańczyk
Liquid crystals anchored on silicone MQ resins
International Workshop on Liquid Crystals for Photonics, Ghent, Belgium, 2006
18. S. Kaźmierski, A. Dołęga, J. Gajda, K. Baranowska, M. J. Potrzebowski
The reaction of bis[bis(tri-tert-butoxysilanethiolate)cadmium(II)] with 3,5-diethylpyridine and 1-methylimidazole - ¹¹³Cd NMR Solution Study
Second Symposium on Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, Warszawa, wrzesień 2006
19. S. Olejniczak, M. Potrzebowski, W. Ciesielski, P. Napora, P. K. Pallathatka
Solid State NMR Studies of Molecular Structure Phase Organization and Dynamics of Nanocomposite Polymers
Second Symposium on Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, Warszawa, wrzesień 2006
20. A. Sroka, M. Sochacki, M. J. Potrzebowski, T. Biela, S. Olejniczak
Optimization of MALDI-TOF MS conditions for the analysis of star-shaped polylactides
58. Sjezd Asociací Chemických Společností, Usti nad Labem, Czechy, wrzesień 2006

f.2. konferencje krajowe

1. G. Salamończyk
Dendrymery Fosforoorganiczne o Działaniu Przeciwwirusowym
IX Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 23.11.2006
2. M. Zabłocka
Nowe Ligandy Fosforowo Azotowe Rozpuszczalne w Wodzie. Zastosowanie w Katalizie
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.2006, S2P-18
3. M. Koprowski, E. Krawczyk
Wpływ Podstawników na Atomie Fosforu na Sens Asymetrycznej Epoksydacji Enolofosforanów
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.2006, S2P-60
4. A. Babińska, M. W. Wieczorek, M. Mikołajczyk, K. Owsianik
Struktura Krystaliczna i Molekularna Heksafluorofosforanu [1,8-bis(difenylo-fosfino)naftalen]dihydroboru
48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 29-30.06.2006, A-1
5. W. H. Midura, A. Sobczak
Nowy Chiralny Ylid Sulfoniowy i Jego Zastosowanie w Asymetrycznej Syntezie 2-Podstawionych Azyrydyn
IX Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 23.11.2006, P-40
6. P. Bałczewski, A. Bodzioch, A. Szadowiak, T. Biała, W. M. Wieczorek, M. Szyrej
Różnice Reaktywności Fosfonianów (-)-Dimetylowych i Dietylowych w Reakcjach Karboanionowych i Rodnikowych I-ATRA oraz I-ATRC
IX Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 23.11.2006
7. B. Bujnicki, J. Drabowicz, J. Nowaczyk, A. Rykowski
Synteza chiralnych sulfotlenków pochodnych 2,2'-bipirydyny
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.2006, Materiały Zjazdowe, S2-P98
8. M. Szyrej, M. W. Wieczorek, P. Bałczewski, A. Szadowiak
The Crystal and Molecular Structures of (+)- and (-)-Dimethyl Methylphosphonate
Konwersatorium Krystalograficzne, 29-30.06.2006, Wrocław
9. R. Biczak, P. Bałczewski, B. Bachowska, T. Białas
Badanie fitotoksyczności chiralnej cieczy jonowej Nop-MIM⁺ Cl⁻
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.2006, Materiały Zjazdowe, S8P-13
10. M. H. Kudzin, Z. H. Kudzin, P. Urbaniak, M. Saganiak, J. Drabowicz
Oxidative Dephosphorylation of 1-Aminoalkylphosphonic Acids by Means of Aqueous Bromine
IX Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 23.11.2006, P-42

11. K. Stec-Michalska, Ł. Pęczek, A. Krakowiak, B. Michalski, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, P. Wichan, B. Nawrot
Ekspresja receptora somatostatyny SSTR 3 w błonie śluzowej żołądka u osób z rodzinnym występowaniem raka żołądka
XII Kongres PTGE, Łódź, 9-11.06.2006
12. J. Pijarowska, E. Wypych, A. Okruszek
Synteza 3'-O-koniugatów 2'-deoksytydyny oraz 2'-deoksyadenozyny z 1- α -metylo-D-manno-piranozydem za pośrednictwem wiązania tio- lub ditiofosforanowego
IX Sesja Posterowa Tematów Prac Dyplomowych Środowiska Chemików Łódzkich, Łódź, 21.06.2006
13. Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, A. Krakowiak, B. Michalski, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, G. Klupińska, B. Nawrot
Decrease of the somatostatin receptor subtype 3 (SSTR3) expression in gastric mucosa of patients with familiar gastric cancer and infected with Helicobacter pylori
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
14. M. Ozga, A. Żebrowska, D. Korczyński, B. Mikołajczyk, A. Krakowiak
Charakterystyka fosfoamidazy Hint z zastosowaniem ukierunkowanej mutagenyzy
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
15. M. Deka, A. Okruszek
The synthesis of nucleoside-3'-O-conjugates with 1- α -methyl-D-mannopyranoside
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
16. R. Pęcherzewska, M. Maszewska, J. Kaźmierczak-Barańska, A. Krakowiak
Transport and cellular localization of fluorescent analogs of diadenosine triphosphate
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
17. K. Sipa, J. Kaźmierczak-Barańska, W. Goss, B. Nawrot, W. J. Stec
Targeting BACE1 mRNA with chemically synthesized and plasmid coded siRNAs
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
18. B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, B. Rębowska, W. Goss, B. Mikołajczyk, W. J. Stec
A mutational study of individual functional groups on the G6 base of the 10-23 deoxyribozyme core
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
19. A. Guranowski, P. Bieganowski, J. Baraniak, J. Jemielity
Catabolism of nucleoside phosphoramidates in higher plants can be controlled by nucleoside phosphoramidase (Hint protein) and dinucleoside triphosphatase (Fhit protein)
XLI Zjazd PTBiochem, Białystok, 12-15.09.2006
20. R. Kaczmarek, E. Wasilewska, D. Korczyński, J. Baraniak
Wykorzystanie metodologii oksatiafosforanowej do syntezy koniugatów peptyd - oligonukleotyd
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
21. B. Nawrot, B. Rębowska, W. Goss, W. J. Stec
Synteza chimerycznych oligonukleotydów DNA zawierających w pozycji 3'-terminalnej stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
22. A. Maciaszek, M. Janicka, B. Mikołajczyk, P. Guga, W. J. Stec
Badanie przejścia konformacyjnego b - z stereozdefiniowanych selenofosforanowych analogów oktamerów d(CG)₄
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
23. K. Misiura
Stereochemia procesów utleniania enancjomerów cyklofosfamidu i ifosfamidu
XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, 18-22.09.2006
24. A. Sroka, M. Sochacki, M. Potrzebowski, T. Biela
Optymalizacja Warunków Analizy MALDI-TOF Polilaktydów o Strukturze Gwiazdzistej
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, Materiały Zjazdowe, S4-P1, 18-22.09.2006
25. M. Florczak, A. Duda, J. Libiszowski, S. Penczek
Kopolimeryzacja L,L-Laktydu z Kaprolaktonem
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk, 18-22.09.2006, Materiały Zjazdowe, S4-P14

26. A. Tracz, S. Masirek, T. Makowski, Y. Geerts, W. Pisula
Zorientowane warstwy ftalocyjaniny $H_2Pc-O-(14,10)_4$ otrzymane metodą zone casting
XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006
27. S. Masirek, A. Tracz
Otrzymywanie zorientowanych warstw i mikrowzorów bedo metodą zone casting
XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006
28. A. Mierczyńska, Ł. Pietrzak, J.K. Jeszka
Nanorurki węglowe jako składnik kompozytów
XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006
29. P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, E. Bryszewska
Uporządkowane układy nanocząstek złota wytwarzane w warunkach wysokotemperaturowych
XV Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2006, Łódź-Smardzewice, 19-21 września 2006
30. B. Delczyk, M. Cypryk
Badania kinetyczne kopolimeryzacji cyklotrisiloksanów
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk 2006, Materiały Zjazdowe S4-P11, 118
31. P. Pospiech, M. Cypryk, K. Strzelec
Polisiloksany jako nośniki katalizatorów
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk 2006, Materiały Zjazdowe S4-P36, 124
32. W. Dabkowski, A. Ozarek, Ł. Kazmierczak, M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Michalski
Malatesta rearrangement and its synthetic consequences. Understanding how triorganylhalosilanes interact with tricoordinate phosphorus esters
XLIX Zjazd PTChem, Gdańsk 2006, Materiały Zjazdowe S2-P100, 70
33. B. Delczyk, M. Cypryk
Badania kinetyczne kopolimeryzacji heksametylocyklotrisiloksanu (D_3) z trimetylotriwinylocyklotrisiloksanem (V_3)
IX Ogólnopolskie Sympozjum Postępy w Chemii Połączeń Heteroorganicznych, Łódź, 23.11.2006, Materiały konferencyjne, P-37
34. P. Pospiech, M. Cypryk, K. Strzelec
Polisiloksany jako nośniki palladu
IX Ogólnopolskie Sympozjum Postępy w Chemii Połączeń Heteroorganicznych, Łódź, 23.11.2006, Materiały konferencyjne, P-38
35. G. Janikowska, A. Makowski, W. Fortuniak, U. Mizerska, J. Chojnowski
*Ocena wpływu polisiloksanu podstawionego czwartorzędowymi solami amoniowymi na wzrost hodowli glonu *Chlorella vulgaris**
XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk 18-22 września 2006 r., Abstrakt S8-P38 str. 205
36. G. Janikowska, A. Makowski, W. Fortuniak, U. Mizerska, J. Chojnowski
*Ocena aktywności biologicznej liniowego kopolimeru siloksanu podstawionego czwartorzędowym chlorkiem amoniowym w hodowli glonu *Chlorella vulgaris*.*
XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk 18-22 września 2006, Abstrakt S8-P39, str. 205
37. P. Napora, S. Olejniczak, J. Gajda, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Badanie dynamiki i mechanizmu przemian fazowych przy pomocy spektroskopii ^{31}P NMR w fazie stałej
XXXIX Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, listopad/grudzień 2006
38. W. Dąbkowski, A. Ozarek, Ł. Kazmierczak, J. Michalski
Highly Selective O-Phosphitylation of Amino Alcohols Using P^{III} Reagents
XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Gdańsk, 18-22 września 2006
39. A. Dołęga, S. Kaźmierski, E. Matern, M. Potrzebowski, W. Wojnowski
Badanie reakcji kompleksowania tri-tert-butoksylanotiolanu kadmu przez heterocykliczne zasady azotowe techniką ^{113}Cd NMR
Postępy w chemii Związków Heteroorganicznych, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, CBMM PAN, 24 listopada 2005, Łódź
40. A. Jeziorna, J. Gajda, W. Potrzebowski, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Enancjoselektywna kokryształizacja z chiralną matrycą. Badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym
XXXIX Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, listopad/grudzień 2006

41. K. Trzeciak, A. Jeziorna, J. Pacholczyk, W. Ciesielski, G. Bujacz, M. J. Potrzebowski
Sekwencja sygnałowa peptydów opioidowych i jej modyfikacje. Badanie struktury i dynamiki z wykorzystaniem spektroskopii NMR ciele stałym.
XXXIX Ogólnopolskie Seminarium na Temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, listopad/grudzień 2006

PLAN ZADANIOWY

w części zadań badawczych przewidzianych do finansowania
lub dofinansowania z budżetu w roku 2007

(Fragment "Wniosku o finansowanie działalności statutowej w 2007 r." złożonego w 2006 r. w MNiSW)

Kontynuowane	
1	<p>Chemia organicznych związków fosforu, siarki i innych heteroatomów. 1.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji. 1.2 Wykorzystanie achiralnych i chiralnych reagentów i katalizatorów heteroorganicznych w syntezie, chemii nowych materiałów i nanotechnologii. 1.3 Nowe połączenia heterometaloorganiczne: badania struktury, reaktywności i zastosowanie. 1.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.</p>
2	<p>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, rybozymów oraz siRNA - 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.</p>
3	<p>Chemia polimerów syntetycznych i biopolimerów 3.1 Jonowa i koordynacyjna polimeryzacja cyklicznych eterów i estrów. Metody syntezy makrocząsteczek o kontrolowanej strukturze i zróżnicowanej topologii. 3.2. Polimery silnie rozgałęzione i gwiazdziste. Synteza i metody określania budowy. 3.3. Liniowe i gwiazdziste polimery kwasu fosforowego. 3.4. Oddziaływania między polimerami a materiałami nieorganicznymi. Organiczno-nieorganiczne hybrydy zawierające polimery. 3.5. Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji.</p>
4	<p>Fizyka polimerów i właściwości układów wieloskładnikowych. 4.1 Struktura i właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych-nanokompozyty i materiały wysokowytrzymałe. 4.2 Krystalizacja polimerowych układów heterogenicznych w warunkach przetwórstwa: ścinanie.</p>
5	<p>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. 6.3 Spektroskopia MRJ w ciele stałym jako narzędzie w badaniach organizacji fazy substancji polidispersyjnych. Korelacje między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych.</p>
Nowe	
1	<p>4.3 Modyfikacja właściwości polimerów w pełni biodegradowalnych poprzez modyfikację elastomerami. 4.4 Wytwarzanie i badanie właściwości nanoskopowych warstw polimerów, wybranych materiałów organicznych, nanocząstek i nanorurek.</p>

2	<p>Inżynieria makromolekularna</p> <p>5.1 Synteza nowych polimerów zawierających krzem w łańcuchu głównym lub w grupach bocznych.</p> <p>5.2 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.</p> <p>5.3 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemionkowo-organicznych.</p> <p>5.4 Badania nad wytwarzaniem powłok amorficznego węgla krzemu z bis(dimetylosililo)etanu w procesie CVD inicjowanym atomowym wodorem-materiały do urządzeń biomedycznych</p> <p>5.6 Morfologia warstw cząsteczek i cząstek na granicy faz ciecz-ciało stałe – badania kinetyczne.</p>
3	<p>6.2 Zastosowania spektroskopii NMR i spektrometrii MAS w badaniach nanomateriałów polimerowych.</p>

wz. Ministra
 PODSEKRETAŃ STANU
 ZATWIERDZAM
 prof. dr hab. Krzysztof J. Kurzydłowski
 MINISTER NAUKI
 I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO

Wykaz ustalonych przez Komisję Badań na Rzecz Rozwoju Nauki Rady Nauki w dniu: 30 czerwca 2006r. (Protokół Nr 6/2006 posiedzenia KBnRRN z dnia 30.06.2006r.), 21 września 2006r. (Protokół Nr 7/2006 posiedzenia KBnRRN z dnia 21.09.2006r.), 14 grudnia 2006r. (Protokół Nr 10/2006 posiedzenia KBnRRN z dnia 14.12.2006r.) kategorii dla grupy jednostek jednorodnych NS "Nauki chemiczne"			
Lp	Nazwa jednostki	Względny wskaźnik efektywności E	Kategoria ustalona przez komisję RN
1	Instytut Chemii Organicznej PAN	9.0734	1
2	Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu - Wydział Chemii	9.0556	1
3	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu - Wydział Chemii	8.5324	1
4	Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN	8.4052	1
5	Uniwersytet Warszawski - Wydział Chemii	8.3175	1
6	Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN	8.3009	1
7	Centrum Chemii Polimerów PAN	7.8802	1
8	Instytut Chemii Fizycznej PAN	7.6741	1
9	Instytut Chemii Bioorganicznej PAN	7.2656	1
10	Uniwersytet Gdański - Wydział Chemii	7.1486	1
11	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie - Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych	6.9248	1
12	Uniwersytet Wrocławski - Wydział Chemii	6.8773	1
13	Uniwersytet Łódzki - Wydział Fizyki i Chemii - Instytut Chemii	6.0602	1
14	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie - Wydział Chemii	6.0276	1
15	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie - Wydział Chemii	6.0064	1
16	Uniwersytet śląski w Katowicach - Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii - Instytut Chemii	5.3859	2
17	Uniwersytet w Białymstoku - Wydział Biologiczno-Chemiczny - Instytut Chemii	5.3200	2
18	Akademia Podlaska w Siedlcach - Wydział Nauk Ścisłych - Instytut Chemii	4.4110	2
19	Uniwersytet Opolski, Wydział Matematyki Fizyki i Chemii	4.1614	2
20	Chemii	4.1419	2
21	Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu - Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny, Instytut Chemii i Technologii Żywności	3.7702	2
22	Politechnika Opolska - Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii	2.9705	2
23	Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie - Wydział Matematyczno-Przyrodniczy - Instytut Chemii i Ochrony Środowiska	2.7380	2
24	Akademia Pedagogiczna w Krakowie - Wydział Matematyczno-Fizyczno-Chemiczny, Katedra Chemii	1.6249	3

SESJA SPRAWOZDAWCZA
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
23-24 stycznia 2007

wtorek 23 stycznia 2007 roku

- 9:00 - 9:10 Otwarcie Sesji, prof. dr hab. Marian Mikołajczyk
- 9:10 - 9:30 Sprawozdanie z działalności **Zakładu Chemii Polimerów**
prof. dr hab. Przemysław Kubisa
- 9:30 - 9:55 Kopolimeryzacja L, L-laktydu z kaprolaktonem wobec optycznie czynnych inicjatorów.
prof. dr hab. Andrzej Duda
- 9:55 - 10:15 Rozgałęzione polimery poprzez kationową polimeryzację cyklicznych eterów i estrów
zawierających grupę hydroksylową.
dr Melania Bednarek
- 10:15 - 10:35 Nowa metoda syntezy rozgałęzionych poliestrów alifatycznych z użyciem bis-laktonów i bis –
węglanów.
mgr Ilona Polańczyk
- 10:35 – 11:00 Mechanistyczne i kinetyczne aspekty polikondensacji kwasu fosforowego z glikolem
etylenowym.
doc. dr hab. R. Szymański
- 11:00 - 11:30 przerwa**
- 11:30 - 11:50 Sprawozdanie z działalności **Zakładu Inżynierii Materiałów Polimerowych**
prof. dr hab. Stanisław Słomkowski
- 11:50 - 12:10 Nowe dendrymery karbosilanowe - synteza i zastosowanie.
dr Anna Kowalewska
- 12:10 - 12:30 Mikrosfery hydrofilowe do zastosowań biomedycznych.
dr Teresa Basińska
- 12:30 - 12:50 Nowy proces polikondensacji w syntezie polisiloksanów.
prof. dr hab. Julian Chojnowski
- 12:50 - 13:10 Synteza hybryd krzemionkowo-polisiloksanowych o właściwościach biobójczych.
dr Krystyna Różga-Wijas
- 13:10 - 13:30 Siloksanowe kopolimery gradientowe.
mgr inż. Bogumiła Delczyk
- 13:30 - 14:00 przerwa**
- 14:00 - 14:20 Sprawozdanie z działalności **Zakładu Fizyki Polimerów**
prof. dr hab. Andrzej Gałęski
- 14:20 - 14:50 Właściwości wybranych nanoukładów polimerowych.
doc. dr hab. Jeremiasz K. Jeszka
- 14:50 - 15:20 Modyfikacja fizyczna polilaktydu.
doc. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska
- 15:20 - 15:40 Deformacja plastyczna odmiany krystalograficznej gamma polipropylenu.
mgr inż. Emil-Łęzak
- 15:40 - 16:00 Krystalizacja polietylenu i polipropylenu z ograniczeniami przestrzennymi.
mgr inż. Robert Masirek

środa 24 stycznia 2007 roku

- 9:00 - 9:20 Sprawozdanie z działalności **Zakładu Chemii Heteroorganicznej**
prof. dr hab. Marian Mikołajczyk
- 9:20 - 9:45 Niezwykła stereochemia addycji Michaela tioli do tlenków 2-fosfeno-2,3-didehydrotiolanów.
doc. dr hab. Piotr Kielbasiński
- 9:45 - 10:05 Stereoselektywne azyrydynowanie imin z użyciem nowego chiralnego ylidu sulfoniowego.
dr Wanda Halina Midura
- 10:05 - 10:25 Nieoczekiwana synteza cyklicznych kationów boranowych 1,8-bis(difenylofosfino)naftalenu.
dr Krzysztof Owsianik
- 10:25 - 10:45 Katalizowana enzymami hydroliza prochiralnego sulfotlenku bis-(cyjanometylowego)
mgr Michał Rachwałski
- 10:45 - 11:05 Synteza chiralnych alkoholi *orto*-sulfinyloperfluorokumylowych istniejących w równowadze z
hiperwaleńnymi, monocyklicznymi strukturami hydroksysulfuranowymi
mgr Adrian Zając
- 11:05 - 11:30 przerwa**
- 11:30 - 12:00 Sprawozdanie z działalności **Zakładu Chemii Bioorganicznej**
prof. dr hab. Barbara Nawrot
- 12:00 - 12:20 Nowe reakcje 1,3,2-oksatiafosfolanów.
mgr Damian Błaziak
- 12:20 - 12:40 Nowa obserwacja dotycząca rekombinacji rodników dialkilofosforylowych.
mgr Agata Jagiełło
- 12:40 - 13:05 Modulacja aktywności biologicznej cząsteczek siRNA za pomocą modyfikacji chemicznych.
mgr Katarzyna Sipa
- 13:05 - 13:30 Wpływ cytotoksyczności bakterii *Helicobacter pylori* na poziom mRNA receptora
somatostatyny 3 (SSTR3) i białka FHIT.
mgr Łukasz Pęczek
- 13:30 - 14:30 przerwa**
- 14:30 - 14:45 Sprawozdanie z działalności **Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych i**
Laboratorium Środowiskowego
prof. dr hab. Marek Potrzebowski
- 14:45 - 15:00 Enancjoselektywna kokryształizacja z chiralną matrycą. Badania z wykorzystaniem
spektroskopii NMR w ciele stałym.
dr Agata Jeziorna
- 15:00 - 15:15 Optymalizacja warunków analizy polilaktydów techniką MALDI-TOF.
mgr Anna Sroka
- 15:15 - 15:30 Wykorzystanie strategii homo-jądrowego recouplingu w badaniach strukturalnych układów
fosforoorganicznych.
mgr Paweł Natora