

CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH PAN

SPRAWOZDANIE

Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ

w roku **2007**

Materiały

na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM PAN

w dniu 18 lutego 2008

Łódź, styczeń 2008

SPIS TREŚCI

Struktura CBMiM PAN.....	ii
Rada Naukowa CBMiM PAN (kadencja 2007-2010).....	iii
Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2007 r.....	iv
Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2007 roku.....	v
Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2007 roku).....	vi
Międzynarodowy Komitet Doradczy (International Advisory Board).....	vii
DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA	
Wstęp.....	1
Finansowe podstawy działania CBMiM PAN.....	1
Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej.....	1
Działalność naukowa.....	2
Sieci naukowe.....	3
Patenty.....	4
Rozwój kadry naukowej.....	4
Działalność dydaktyczna.....	5
Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów.....	5
Biblioteka.....	5
Nagrody i wyróżnienia.....	5
SPRAWOZDANIA Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ	
Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej.....	7
Zakład Chemii Heteroorganicznej.....	9
Zakład Chemii Bioorganicznej.....	11
Zakład Chemii Polimerów.....	14
Zakład Fizyki Polimerów.....	17
Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych.....	19
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych.....	21
REALIZACJA GRANTÓW	
Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych.....	24
Granty MNiSW.....	26
Inne granty i zlecenia.....	40
Działalność w ramach sieci naukowych.....	41
Sprawozdanie z realizacji projektu LEA.....	45
SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ	
Wymiana osobowa.....	49
SPIS PUBLIKACJI REFERATÓW I KOMUNIKATÓW	
Spis publikacji wydrukowanych w 2007 r.....	51
a. Monografie, syntezy, podręczniki.....	51
b. Artykuły przeglądowe.....	52
c. Artykuły naukowe.....	53
c. 1. Artykuły naukowe w czasopismach, które ukazały się dotychczas tylko w wersji elektronicznej.....	58
c. 2. Publikacje w materiałach konferencyjnych.....	58
d. Referaty.....	58
d.1. Referaty –konferencje międzynarodowe.....	58
d.2. Workshopy.....	61
d.3. Referaty-konferencje krajowe.....	62
d.4. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną.....	63
d.5. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych.....	64
e. Komunikaty.....	65
e.1. konferencje międzynarodowe.....	65
e.2. konferencje krajowe.....	66
f. Postery.....	67
f.1. konferencje międzynarodowe.....	67
f.2. konferencje krajowe.....	71

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. Barbara Nawrot)
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)
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)
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, ZChP, ZFP, ZIMP, SPBS, PM, LŚ odpowiadają kolejnym Zakładom i Pracowniom.
Materiały dotyczące działalności CBMiM PAN powstały w oparciu o informacje uzyskane od Kierowników Zakładów i Pracowni.

Rada Naukowa CBMiM PAN

Skład Rady Naukowej (kadencja 2007-2010)

Doc dr hab. Zbigniew Bartczak (CBMiM PAN)
Dr hab. 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)
Prof. 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 hab. 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 2007 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 Biomedical Nanotechnology (*S. Słomkowski*)
Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (*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*)
Letters in Organic Chemistry (*S. Penczek*)
Macromolecular Bioscience (*S. Słomkowski*)
Macromolecular Reports (*S. Penczek*)
New Journal of Chemistry (*B. Nawrot*)
Oligonucleotides (*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*)
Polymer International (*S. Penczek*)
Polymers for Advanced Technologies (*S. Słomkowski*)
Progress in Polymer Sci. (*S. Penczek*)
Recycling Review (*A. Gałęski*)
The Open Inorganic Chemistry Journal (*J. Drabowicz*)

Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2007 roku

- M. Mikołajczyk, członek Międzynarodowego Komitetu Naukowego, XVII International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC-17), Xiamen, China, 15-19 April, 2007
- M. Mikołajczyk, przewodniczący, J. Drabowicz, wiceprzewodniczący, P. Kiełbasiński, sekretarz, B. Bujnicki i W. H. Midura, członkowie Komitetu Organizacyjnego Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-10), Łódź, 22-27 June 2007
- M. Mikołajczyk, członek Międzynarodowego Komitetu Naukowego VIII International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-8), Riverside, USA, 12-16 August, 2007
- J. Drabowicz, współprzewodniczący Komitetu Organizacyjnego VII International Symposium on the Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, AJD, Częstochowa, 23 November 2007
- M. Mikołajczyk, członek Międzynarodowego Komitetu Naukowego XV International Conference on the Chemistry of Phosphorus Compounds, St. Petersburg, Russia, 25-30 May, 2008
- M. Mikołajczyk, członek Międzynarodowego Komitetu Naukowego, 23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Moscow, Russia, June 29 – July 4, 2008.
- B. Nawrot, 2nd European Conference on Chemistry of Life Sciences, Wrocław, 4-8 września 2007
- W. J. Stec, 17th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2007), 15-21.04.2007, Xiamen University, Xiamen, Chiny
- B. Nawrot, K. Sipa, International Workshop on „Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells” pod auspicjami ICGEB (International Center for Genetic Engineering and Biotechnology). Maj 13-26, 2007, CBMM PAN Łódź
- A. Duda, S. Słomkowski, Europolymer Conference 2007 (EUPOC 2007), Gargnano, Włochy, 27.05.–1.06.2007
- A. Duda, S. Penczek, S. Słomkowski, European Polymer Congress 2007 (EPC 2007), Portoroz, Słowenia, 2-6.07.2007
- A. Duda, 3rd Workshop of Young European Scientists (YES 2007), Kraków, 8–12. 07.2007
- S. Penczek, 3rd International Symposium on Novel Materials and Synthesis, Shanghai, Chiny, 16-24.10.2007
- S. Penczek, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerisation 2007, Kloster Banz, Niemcy, 2-7.09.2007
- S. Penczek, International Conference (Biodegradable Polymers from Renewable Resources, Vienna, Austria, 18-21.11.2007 (przewodniczący konferencji)
- S. Penczek, 9th International Symposium on Biotechnology Metal Complexes and Catalysis (BMC-IX), Xilinhot, Chiny, 26-29.07.2007
- A. Gałęski, Elastomers-07, Warsaw, Nov.14-16, 2007
- A. Gałęski, 7th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, XIPS –2007, Cracow, Dec.4-7, 2007
- J. Chojnowski, 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry Si ISOS XI, Jeju, Korea, 1-6 June 2008
- S. Słomkowski, (Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources, Vienna, Austria, 18-21 November, 2007
- S. Słomkowski, 9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, Shanghai, China, 22-25 October, 2007
- M. Potrzebowski, III Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine; wrzesień 2007; Warszawa
- P. Bałczewski, członek Komitetu Naukowego, 50 Jubileuszowy Zjazd PTChem., Toruń, 09-12 września 2007.
- J. Drabowicz, przewodniczący, B. Bujnicki, P. Kiełbasiński i G. Halaba, członkowie Komitetu Organizacyjnego X Ogólnopolskiego Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 22 listopada 2007
- P. Kiełbasiński, przewodniczący, B. Bujnicki, sekretarz, J. Drabowicz, M. Rachwalski i A. Zając, członkowie Komitetu Organizacyjnego VIII Ogólnopolskiego Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź, 10-12 kwietnia 2008
- L. Woźniak, Komitet Organizacyjny VIII Łódzkiego Festiwalu Nauki i Sztuki
- A. Gałęski, Konferencja „Modyfikacja polimerów, stan i perspektywy”, Polanica Zdrój, 23-26 wrzesień 2007.
- A. Gałęski, Pomerania-Plast 2007, Materiały polimerowe, Szczecin-Kołobrzeg, 23-25.05.2007
- M. Cypryk, XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne, Chmielno 2007
- M. Potrzebowski, S. Kaźmierski, Szkoła Spektroskopii NMR, Łódź, maj 2007
- J. Pacholczyk, Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Tyłmanowa, kwiecień 2007

Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2007 roku)

Doc. dr hab. Piotr Bałczewski	członek Prezydium Zarządu Głównego PTChem, przedstawiciel PTChem do Rady Właścicieli Chemisty A European Journal, członek międzynarodowego zespołu ekspertów d/s oceny i promocji kadry, International Center for Chemical Sciences, HEJ Research Institute of Chemistry, University of Karachi, Pakistan
Doc. dr hab. Marek Cypryk	członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem, sekretarz
Prof. dr hab. Andrzej Duda	przewodniczący Sekcji Polimerów PTChem, członek Komitetu Chemii PAN, 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, v-ce przewodniczący 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
Doc. dr hab. Piotr Kielbasiński	przewodniczący Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa	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 Niemieckiej Akademii Przyrodników Leopoldina, członek Komitetu Chemii PAN
Prof. dr hab. Barbara Nawrot	członek IUPAC Sub-Committee on Biotechnology, członek Komisji Biotechnologii PAN, przewodnicząca Komisji ds. Współdziałania Nauk Chemiczno-Biologiczno-Medycznych przy Oddziale PAN w Łodzi, członek Komisji Biotechnologii przy Oddziale PAN w Łodzi
Prof. dr hab. Andrzej Okruszek	sekretarz i członek Prezydium Komitetu Biotechnologii przy Prezydium PAN, <i>liaison-officer</i> d/s współpracy Polski z ICGEB
Mgr Justyna Pacholczyk	v-ce przewodnicząca Sekcji Studenckiej PTChem
Prof. dr hab. Stanisław Penczek	członek korespondent PAN , członek Prezydium Komitetu Chemii PAN, członek tytularny Wydziału Polimerów IUPAC, członek Biura IUPAC, Przewodniczący Grupy Roboczej IUPAC „ <i>Terminology Related to Polymerization Kinetics and Thermodynamics</i> ”, członek korespondent Nordrheinische Akademie der Wissenschaften, (Wydział Medyczny i Nauk Ścisłych)
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	członek Sekcji Biomateriałów Komitetu Nauki o Biomateriałach PAN, 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 Chemii PAN, członek Komitetu Biochemii i Biofizyki PAN, członek Komitetu Biotechnologii PAN, wiceprzewodniczący Rady Gubernatorów ICGEB, przewodniczący Komitetu Narodowego ds. współpracy Polski z ICGEB
Dr hab. Lucyna Woźniak	członek Zarządu Głównego 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). Na dofinansowanie działalności statutowej Centrum w roku 2007 została przyznana kwota 12 041 000 zł (w tym 2 000 000 na zakup aparatury naukowo-badawczej).

Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiSW; w 2007 r. w Centrum realizowano łącznie 37 grantów badawczych (w tym 4 w ramach grantów zamawianych), z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 9 projektów i rozpoczęto 7 nowych. 4 zespoły Centrum kontynuowały realizację zadań w dwu projektach zamawianych, kordynowanych przez UAM (prof. Chojnowski) i IChO PAN (prof. Mikołajczyk, prof. Drabowicz i doc. Kielbasiński).

19 grudnia 2007 została podpisana umowa z MNiSW na realizację projektu zamawianego „Biofosforany oraz nukleotydy i ich kongenery jako diagnostyki oraz leki nowej generacji” na lata 2007-2010. CBMiM jest koordynatorem tego projektu (kierownik projektu – prof. Barbara Nawrot); w realizacji bierze udział 12 zespołów badawczych.

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

Ogólna liczba zatrudnionych (stan na 31.12.2007) wynosiła 187 osób, w tym 80 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

-profesorów	14
-docentów	9
-adiunktów	28
-asystentów	29
-pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa)	111

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty – ogółem 175, w tym naukowych 77.

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 2007 roku ukazało się w sumie 103 publikacje (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym 14 rozdziałów w monografiach i 14 artykułów przeglądowych.

150 pracowników Centrum brało udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentowano 80 referatów i przedstawiono 150 komunikatów i posterów.

Organizacja konferencji naukowych

CBMiM było organizatorem lub współorganizatorem 11 spotkań naukowych (konferencje, sympozja, workshopy) o charakterze międzynarodowym lub krajowym.

- *Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-10)*, Łódź, 22-27 June 2007.
W konferencji wzięło udział 130 uczestników z 16 krajów (w tym z Japonii, Brazylii, Indii) Wygłoszono łącznie 17 referatów plenarnych i zaproszonych, 36 komunikatów i zaprezentowano 55 plakatów.
Tematyka konferencji obejmowała szeroką problematykę chemii i biologii związków selenu i telluru w oraz zastosowania tych związków w technice i nanotechnologii.
W dziedzinie chemii szeroko dyskutowana była synteza nowych struktur zawierających selen i tellur oraz ich zastosowanie w procesach asymetrycznej katalizy. Głównym tematem konferencji był udział związków selenoorganicznych w procesach biochemicznych oraz ich właściwości biologiczne i zastosowanie jako potencjalnych leków w zwalczaniu chorób takich jak nowotworowe i Alzheimerera.
Istotnym fragmentem programu konferencji była chemia nowych materiałów zawierających selen i tellur, a w szczególności związków wysokocząsteczkowych (polimerów), które mogą znaleźć w przyszłości zastosowanie jako nowe materiały o właściwościach przewodzących i magnetycznych.
- *X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem*, Łódź, 22 listopada 2007.
W Sympozjum wzięło udział ponad 60 uczestników (4 z zagranicy), wygłoszono 4 referaty plenarne oraz zaprezentowano 33 plakaty
- Współorganizacja *VII International Symposium on the Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds*, AJD, Częstochowa, 23 November 2007
W Sympozjum uczestniczyło 50 osób, w tym 4 referentów plenarnych z zagranicy.
- Międzynarodowe warsztaty pt: „*Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells*” pod auspicjami ICGEB (International Center for Genetic Engineering and Biotechnology); 13-26 maja 2007, CBMM PAN w Łodzi. Organizatorkami symposium były B. Nawrot i K. Sipa.
W warsztatach wzięło udział 10 doktorantów i młodych pracowników naukowych z 10 krajów zrzeszonych w ICGEB, takich jak: Turcja, Słowenia, Irak, Indie, Syria, Jordan, Nigeria, Meksyk, Egipt i Bośnia oraz 5 doktorantów z polskich placówek naukowych. Celem warsztatów było zapoznanie uczestników z aktualnym stanem wiedzy na temat zastosowania syntetycznych kwasów nukleinowych do hamowania ekspresji genów, w tym genów białek powiązanych z chorobami.
- Współorganizacja sesji pt. *Nucleic Acids & Components for Biology and Medicine*, podczas 2nd European Conference on Chemistry of Life Sciences, Wrocław, 4-8 września 2007 (B. Nawrot)
- Współorganizacja sesji pt. *Nucleotides and Oligonucleotides-From Basics to Medicinal Applications; Biological Aspects of Phosphorus Chemistry* podczas 17th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2007), 15-21.04.2007, Xiamen University, Xiamen, Chiny (W. J. Stec)
- VII Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe „*Postęp w polimeryzacji kontrolowanej*”, 30.05.2007.
Organizatorzy: CBMiM PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. (Dr. T. Biela, prof. A. Duda).
Program warsztatów obejmował wykłady (4×45 min.) prof. K. Matyjaszewskiego (Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA i CBMiM PAN w Łodzi), dotyczące następujących zagadnień:
„Nowe inicjatory i katalizatory polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP)”
„Rozgałęzione polimery: gwiezdy, szczepione kopolimery, mikrożele”
„Polimeryzacja w układach heterogenicznych”

„Synteza i właściwości polimerów reaktywnych oraz funkcjonalizowanych na powierzchni”
W Warsztatach wzięło udział 65 osób z 10 krajowych ośrodków naukowych.

- „3rd Workshop of Young European Scientists – YES 2007”, Uniwersytet Jagielloński (UJ) Kraków, 08-13.07.2007.
Organizatorzy: Wydział Chemii UJ i Zakład Chemii Polimerów CBMiM PAN. Patronat: European Polymer Federation. Współprzewodniczącymi konferencji byli: prof. dr hab. M. Nowakowska (Kraków) i prof. dr hab. S. Penczek (Łódź). Oficjalnym językiem konferencji był język angielski. Konferencja zgromadziła 29 młodych uczestników z 13 krajów europejskich. Każdy z uczestników przedstawił plakat na wybrany przez siebie temat, eksponowany przez cały czas trwania konferencji, i wygłosił 20 min. komunikat, stanowiący bardziej szczegółowe rozwinięcie tez zawartych w plakacie. Po każdym z komunikatów następowała bardzo ożywiona dyskusja.
- CBMiM było współorganizatorem workshopu (wspólnie z Uniwersytetem w Gandawie, Uniwersytetem w Leuven i Uniwersytetem Moskiewskim): *“Functional polymer materials based on tailor-made macromolecules: synthesis, advanced characterization and membrane applications”*, który odbył się w Gandawie, Belgia w dn. 8-9.10.2007.
- W ramach działalności międzynarodowej sieci naukowej *Polimery (bio)degradowane z odnawialnych surowców* w 2007 roku została zorganizowana konferencja *(Bio)degradable polymers from renewable resources*. Konferencja odbyła się w Wiedniu w okresie 18-21 listopada 2007. Jej organizatorami były Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi oraz Stacja PAN w Wiedniu. W przygotowaniu konferencji pomagał zespół z Politechniki w Grazu. Spotkanie zorganizowane jako konferencja sieci uzyskało auspicje Europejskiej Federacji Polimerowej. Przewodniczącymi konferencji byli profesorowie Stanisław Penczek i Stanisław Słomkowski z Centrum, współprzewodniczącymi komitetu naukowego profesorowie Ann-Christine Albertsson (Royal Institute of Technology w Sztokholmie) i Gerhart Braunneg (Technical University Graz). W konferencji udział wzięło 110 uczestników z 21 krajów (Austria, Belgia, Chorwacja, Czechy, Dania, Finlandia, Francja, Hiszpania, Holandia, Indie, Litwa, Niemcy, Polska, Rumunia, Włochy, Serbia, Słowenia, Szwecja, Szwajcaria, Tajwan, USA, Wielka Brytania). Podczas obrad wygłoszono 17 wykładów i przedstawiono 76 prac plakatowych. W styczniu zostaną wydane materiały konferencyjne (kilkustronicowe publikacje). Trwają prace redakcyjne nad wydaniem tomu *Macromolecular Symposia* zawierającego wybór spośród najlepszych prac przedstawionych na konferencji.
- *Szkola Spektroskopii NMR, Łódź, 18 maja 2007*
Organizatorem zjazdu była Sekcja Magnetycznego Rezonansu Jądrowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, której przewodniczy Prof. Marek Potrzebowski. Miejscem tegorocznego spotkania była Politechnika Łódzka. Tematyka dotycząca problemów związanych z badaniami strukturalnymi układów za pomocą spektroskopii NMR została przybliżona w bogatym programie wykładów. W porządku spotkania znalazło się również zwiedzanie pracowni Spektroskopii NMR na Wydziale Chemicznym PŁ połączone z prezentacją nowego spektrometru 700 MHz. O możliwościach i nowych zastosowaniach aparatury opowiedział uczestnikom prof. S. Jankowski.

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 biodegradowanymi. W roku 2007 formalnie zakończyło się finansowanie sieci. Wynikiem jej działania jest włączenie zespołów działających w ramach sieci do jednego zaakceptowanego projektu zamawianego i innych projektów będących w stadium przygotowywania.

Centrum jest również uczestnikiem trzech innych sieci: *„Synteza, struktura i właściwości terapeutyczne związków i preparatów organicznych”* kierowanej przez Instytut Chemii Organicznej PAN, *„Sieci chemii bioorganicznej i biologii strukturalnej”* kierowanej przez Instytut Chemii Bioorganicznej PAN oraz sieci MANAR *„Nowe materiały warstwowe o kontrolowanej architekturze i funkcjonalności”* kierowanej przez Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN.

Centrum złożyło również wniosek o finansowanie sieci naukowej EMPO *„Ekologiczne metody otrzymywania polimerów i wytwarzania materiałów polimerowych”*.

Szczegółowe omówienie działalności w ramach sieci naukowych podano na str 45.

W dniach 7-8 lutego 2008 miała miejsce doroczna **Sesja Sprawozdawcza**, w czasie której m.in. kierownicy zakładów omówili podstawowe osiągnięcia i kierunki prac badawczych realizowanych w 2007 roku w poszczególnych zakładach. Program Sesji stanowi załącznik 1 do niniejszego sprawozdania.

Patenty

Patenty uzyskane w kraju w 2007 r.

1. Patent Nr 192852 z dnia 11.01.2007 r. (ze zgłoszenia nr P-320600 z dn. 17.06.1997 r.) p.t.: „Nowy związek 2-etylo-3-metylotiometylofuran oraz sposób jego wytwarzania”
Autorzy: P. Bałczewski, M. Mikołajczyk
2. Patent Nr 193592 z dnia 04.04.2007 r. (ze zgłoszenia nr P-333995 z dn. 25.06.1999 r.) p.t.: „Analogi dinukleozydopolifosforanów modyfikowane w łańcuchu polifosforanowym i sposób ich wytwarzania”
Autorzy: W.J. Stec, J. Baraniak, E. Wasilewska, D. Korczyński.

Zgłoszenia patentowe dokonane w UP RP w 2007 r.

1. „Pochodne nukleozydo-5'-O-hyposfosforanów i ich mono- i ditiophosforanowych analogów oraz sposób ich wytwarzania”
Autorzy: W.J. Stec, D. Błaziak.
Zgłoszenie nr P-382824 z dnia 03.07.2007 r.
2. „Nowe imidazoliowe ciecz jonowe i sposób ich wytwarzania”
Autorzy: P. Kubisa, T. Biedroń
Zgłoszenie nr P-383323 z dnia 11.09.2007 r.
3. „Sposób wytwarzania siloksanów o regularnej strukturze”
Autorzy: J. Chojnowski, M. Handke, A. Kowalewska, K. Wijas.
Zgłoszenie nr P-383205 z dnia 28.09.2007 r.
4. „Sposób modyfikacji właściwości tworzyw termoplastycznych lub kompozycji zawierających tworzywa termoplastyczne”
Autorzy: R. Masirek, E. Piórkowska-Gałęska, A. Gałęski.
Zgłoszenie nr P-383599 z dnia 26.11.2007 r.

Zgłoszenia patentowe dokonane za granicą w 2007 r.

1. EP 06769509.8 (PCT/PL2006/000045 z dnia 05.07.2006 r.) p.t.: „Method of modification of properties of polylactide or compositions containing polylactide”
Autorzy: E. Piórkowska-Gałęska, A. Gałęski, Zb. Kuliński
2. Zgłoszenie PCT/PL2007/000069 z dnia 16.10.2007 r. p.t.: „5'-O-[(N-acyl)amidosenophosphate]-derivatives of nucleosides and processes for the manufacture thereof”
Autorzy: W.J. Stec, J. Baraniak, E. Wasilewska, D. Korczyński.
3. Zgłoszenie PCT/PL2007/000079 z dnia 26.11.2007 r. p.t.: „The Manner of Making Polymer Nanocomposites”
Autorzy: J. Morawiec, A. Gałęski, J. Gołębiowski, J. Dzwonkowski.

Rozwój kadry naukowej

W 2007 nadano tytuł doktora habilitowanego nauk chemicznych następującym pracownikom:

- Tomasz Ganicz - Wpływ struktury i topologii głównych łańcuchów polimerów krzemoorganicznych na ich własności ciekłokrystaliczne
- Stanisław Krzysztof Sosnowski - Nano i mikrocząstki poliestrowe do zastosowań biomedycznych -
- Tadeusz Antoni Biela - Polilaktydy o strukturze gwiazdистой i ich stereokompleksy - synteza i nowe metody analizy
- Wanda Halina Midura - Syntezy asymetryczne kontrolowane przez grupę sulfinylową

a tytuł doktora nauk chemicznych otrzymali:

- Emil Rafał Łęzak - Mikromechanizmy deformacji plastycznej kryształów β i γ izotaktycznego polipropylenu

- Robert Masirek - Rola ograniczeń przestrzennych w zarodkowaniu krystalizacji polimerów

Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN w 2007 r. miało 23 uczestników, wykłady w ramach Studium prowadziło 10 pracowników Centrum. Wniosek Centrum (z roku 2006) 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 2007 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 2007 r. ok. 2 400 analiz ponad 1 500 próbek (w tym ok. 500 próbek z zewnątrz).

Biblioteka

W 2007 zakupiono 53 nowe książki. Biblioteka dysponuje księgozbiorem liczącym 5811 pozycji. W książce obecności, do której wpisują się osoby korzystające w danym dniu z biblioteki znajdują się w sumie ponad 1900 pozycji, w tym ok. 250 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:

Nie było

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2007 roku

- Oznaczenie absolutnej konfiguracji oraz dominujących konformacji jednego z diastereomerów tert-butanosulfonamidu N- α -fenyloetylowego pochodnego lewoskrętnego enancjomeru α -fenyloetyloaminy (J. Drabowicz, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk)
- Opracowanie syntezy fosfonianów (-)-dimentylowych i procedury generowania litopochodnych tej grupy połączeń, uwzględniającej ich zaskakującą odmienność od powszechnie stosowanych fosfonianów dietylu oraz pierwsze zastosowanie tych fosfonianów w rodnikowej reakcji I-ATRA (P. Bałczewski, A. Szadowiak, T. Białas)
- Opracowanie syntezy i zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera optycznie czynnych cieczy jonowych zawierających chiralne organiczne kationy N-(-)-nopyloimidazoliowe lub/i chiralne aniony oraz wykazanie na podstawie badań biologicznych nieoczekiwanej a znacznej (eko)fitotoksyczności tych cieczy jak i wyjściowych imidazoli, używanych powszechnie w syntezie powyższych jak i wielu komercyjnych cieczy jonowych, uznawanych jako rozpuszczalniki ekologiczne (P. Bałczewski, T. Białas we współpracy z AJD, Częstochowa)
- Opracowanie pełnej syntezy enancjomerycznie czystego neurotransmitera LY354740-cyklicznego analogu kwasu L-glutaminowego obejmującej w kluczowym etapie syntezy wysoce diastereoselektywne cyklopropanowanie kontrolowane przez chiralną grupę sulfinylową (M. Mikołajczyk, W. H. Midura, J. A. Krysiak)
- Opracowanie nowej metody otrzymywania triestrów kwasu mono- i ditiohypofosforowego oraz zademonstrowanie jej użyteczności poprzez otrzymanie mono-, di-, i triestrów kwasu nukleozydo-5'-O-hypofosforowego, monotiohypofosforowego, i ditiohypofosforowego (D. Błaziak, W.J. Stec)
- Wykazanie możliwości obniżania poziomu ekspresji genu BACE1 w systemie komórkowym (komórki neuroblastomy SH-SY5Y) za pomocą stereoregularnych (All-R_P) oligonukleotydów tiofosforanowych, komplementarnych na sposób Watsona-Cricka i Hoogsteena do mRNA białka docelowego (P. Guga, S. Antoszczyk, J. Kaźmierczak-Barańska)
- Stwierdzenie, że w reakcji chlorofosforynów dialkylowych z ketoksymami oprócz oczekiwanych produktów O-fosfitylacji, ulegających przegrupowaniu typu Arbusowa tworzą się produkty symetrycznej rekombinacji rodników dialkylfosforylowych. Obserwacja ta stanowi dowód na brak tautomerycznej formy rodnika dialkylfosforylowego z lokalizacją wolnego rodnika na atomie tlenu i świadczy o tym, iż reguła „*adjacent charge rule*” nie stosuje się do związków zawierających wiązanie P-P. (A. Jagiełło, W.J. Stec)
- Otrzymanie nowych analogów oligonukleotydów zawierających wiązania propionitrylofosfonianowe i propionamidofosfonianowe. (L. A. Woźniak, M. Bukowiecka-Matusiak, I. Burzyńska-Pędziwiatr, W. J. Stec)
- Stwierdzenie, że zastosowanie tert-butylo-nadtlenotrójmetylosilanu jako odczynnika utleniającego P^{III} w procesie syntezy oligonukleotydów metodą amidofosforynową na podłożu polimerowym nie powoduje utleniania niechronionej, diestrowej funkcji tiofosforanowej. Odkrycie to stwarza możliwość opracowania kompatybilnych warunków dla syntezy metodą amidofosforynową i oksatiafosforanową i łatwego pozyskiwania oligonukleotydów zawierających wiązania PO i PS. (D. Korczyński, J. Baraniak)
- Zaproponowanie modelu hydrolizy wiązania fosfodiestrowego według tzw. mechanizmu trójestrowego, w którym jeden z jonów metalu działa jako kwas Lewisa Drugi jon metalu prawdopodobnie wiąże się do atomu tlenu w pozycji 5' i ułatwia odejście grupy odchodzącej (B. Nawrot).
- Zbadanie specyficzności reakcji desulfuracji zachodzącej pod wpływem enzymu rHint w stosunku do modelowych 5'-tiofosforanów nukleozydów i stwierdzenie, iż enzym wykazuje najwyższą aktywność dla GMPS, a najniższą dla TMPS. Ustalenie szeregu specyficzności substratowej dla tego enzymu. (A. Krakowiak, M. Ozga)
- Podanie opisu kinetycznego procesu kationowej kopolimeryzacji laktydu z kaprolaktonem według mechanizmu Aktywowanego Monomeru oraz określenie wpływu kinetyki propagacji oraz transesteryfikacji na mikrostrukturę kopolimerów oraz budowę grup końcowych (M. Baško, P. Kubisa).
- Wykazanie, że rozkłady masowe łańcuchów w kopolimeryzacji nieodwracalnej zależą nie tylko od warunków początkowych, konwersji, oraz współczynników reaktywności (jak uważano dotychczas), ale również od stosunku stałych szybkości homopropagacji.. W oparciu o ten wynik zaproponowano metodę określania k_{11}/k_{22} przy pomocy MALDI-TOF (R. Szymański).
- Zbadanie zależności stężenia równowagowego monomerów od temperatury w homopolimeryzacji węglianów: 2,2-dimetylotrimetylenowego (DTC) oraz trimetylenowego (TMC) i wyznaczenie standardowych parametrów termodynamicznych dla procesu w roztworze THF (odpowiednio ΔH_p° i ΔS_p°): -18.0 kJ/mol i -34.8 J/mol K (DTC) oraz -35.3 kJ/mol i -67.3 J/mol K (TMC) (M. Socka, A. Duda).
- Bezpośrednia obserwacja metodą NMR makrocząsteczek podwójnie hydrofilowego kopolimeru blokowego na powierzchni kryształów węglanu wapnia (K. Kałużyński, J. Pretuła, S. Penczek)
- Stwierdzenie, poprzez ekstrakcję w superkrytycznym CO₂, że antyutleniające i stabilizatory nie wpływają na kawitację polipropylenu i polietylenu wskutek późniejszych odkształceń rozciągających. (A. Różański, A. Gałęski)
- Stwierdzenie, że stopień eksfoliacji glinki ma silny wpływ na intensyfikację zarodkowania i na kinetykę krystalizacji indukowanej ścinaniem w nanokompozytach opartych o polipropylen. (E. Piórkowska z zespołem)
- Stwierdzenie metodą Monte-Carlo, że w roztworze dwuwymiarowym polimeru dla dostatecznie długich łańcuchów obserwuje się mikroseparację faz nawet w układzie atermicznym. (J.K. Jeszka)

- Zaobserwowanie, że w polilaktydzie modyfikowanym kauczukiem naturalnym w początkowym stadium deformacji plastycznej powstają rysy naprężeniowe, a przy dalszym odkształcaniu zasadniczą rolę odgrywają pasma ścinania (E. Piórkowska, M. Kowalczyk)
- Opracowanie metod aktywowania powierzchni krzemu (W. Stańczyk)
- Zbadanie reaktywności bis(dimetylosililo)etanu w selektywnym procesie plazmowym CVD inicjowanym wodorem atomowym (A. Wróbel)
- Synteza nowych funkcjonalizowanych hybryd krzemionkowo-organicznych (J. Chojnowski)
- Zbadanie zależności morfologii układów mikrosfer polistyren(rdzeń)/poliglicydol(powłoka) osadzanych na powierzchni miki od temperatury (T. Basińska)
- Rozwój metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektroskopii mas (M. Potrzebowski, S. Olejniczak, E. Drabik)
- Zastosowania spektroskopii NMR i spektrometrii MAS w badaniach nanomateriałów polimerowych. (M. Potrzebowski, S. Olejniczak, A. Sroka)
- Wykorzystanie spektroskopii MRJ w ciele stałym jako narzędzia w badaniach organizacji fazy substancji polidispersyjnych. Korelacje między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych (M. Potrzebowski, J. Gajda)

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Heteroorganicznej

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

1.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.

1.2 Wykorzystanie 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.

Kontynuowano, przy współpracy z zespołem prof. A. Rykowskiego z AP w Siedlcach, badania nad asymetrycznym utlenianiem 6,6'-bis(alkanosulfonylo)-2,2'-bipirydyny w oparciu o procedury Davisa i Kagana. Otrzymane optycznie czynne pochodne sulfonylowe wykorzystano jako katalizatory w asymetrycznych reakcjach addycji odczynników cynkoorganicznych do aldehydów. Wyniki te stały się przedmiotem publikacji przyjętej do druku w *Tetrahedron Letters*. Przy współpracy z zespołem prof. Stevensa (Uniwersytet Gent) przeprowadzono wstępne badania nad tandemową addycją 1,2 i 1,4 fosforynów do hydrazonów pochodnych α,β -nienasyconych aldehydów. Oznaczono absolutną konfigurację oraz dominujące konformacje jednego z diastereomerów *tert*-butanosulfonamidu N- α -fenyloetylowego pochodnego lewoskrętnego enancjomery α -fenyloetyloaminy (współpraca z zespołem prof. Polavarapu z Vanderbilt University).

Kontynuowano współpracę z zespołem prof. Czarnockiego z UW nad oznaczaniem nadmiaru enancjomerycznego wybranych alkaloidów o aktywności biologicznej przy wykorzystaniu widm $^1\text{H-NMR}$ dynamicznych kompleksów powstających przy dodaniu do roztworów analizowanych alkaloidów enancjomerów kwasów tert-butylofenylo(seleno)fosfinowych.

W ramach badań nad syntezą N-sulfonyloamidofosforanów dialkylowych jako potencjalnych substratów do otrzymywania fosforoorganicznych pochodnych kwasu sulfamowego, w tym również β -sulfamów zbadano reakcje modelowego N-sulfonyloamidofosforanu dietylowego z jodozo- i jodoksybenzenem oraz nadtlenkami organicznymi w szerokim zakresie temperatur od -40 do -5°C w roztworach dichlorometanu i acetonitrylu. Otrzymano przekonujące dowody na to, że reakcja utleniania prowadzi do bardzo reaktywnego N-sulfonyloamidu dialkylowego. Związek ten był wychwytywany *in situ* w warunkach reakcji za pomocą alkoholi i amidofosforanów dialkylowych i identyfikowany jako odpowiednia pochodna kwasu sulfamowego. W reakcji cykloaddycji tego reaktywnego produktu pośredniego z eterem winylowo etylowym uzyskano N-fosforylowany ditlenek 1,2-tiazetydyny (β -sulfam) z umiarkowaną wydajnością (55%).

Zakończono badania nad reaktywnością fosfonianów (-)-mono i dimentylowych w reakcjach anionowych i rodnikowych. Wykazano, że w porównaniu z powszechnie stosowanymi fosfonianami dietylowymi, optycznie czynne reagenty mentylowe mają znacznie mniejszą reaktywność spowodowaną dużą zawadą przestrzenną dwóch, rozgałęzionych grup mentylowych wokół ugrupowania P(=O)CH . Wyniki te są istotne dla modelowania nowych optycznie czynnych reagentów fosfonianowych w reakcjach stereokontrolowanych.

Zakończono badania, prowadzone we współpracy z AJD w Częstochowie, nad syntezą i zastosowaniem chiralnych cieczy jonowych, zawierających optycznie czynne fragmenty kationowe i anionowe w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem etylu osiągając najlepsze rezultaty dla chlorku (-)-1-[(1R)-6,6-dimetylobicyklo[3.1.1]hept-2-enylo-2-etylo]-3-metyloimidazoliowego w mieszaninie z tetrafluoroboranem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym w temperaturze 0°C .

Wykonano jedno z pierwszych badań fitotoksyczności cieczy jonowych wg obowiązujących standardów ISO-11269-2;1995, posługując się roślinami jedno- i dwuliściennymi (rzodkiewka i jęczmień ozimy). Wykazano znaczny poziom fitotoksyczności i ekotoksyczności tych połączeń i używanych do ich syntezy N-alkilowanych imidazoli, a także ich potencjalnie negatywny wpływ, jaki mogą mieć przy skażeniu gleby (toksyczność od 100-200 mg/kg ziemi).

Opracowano syntezę oksymów pochodnych (-)-2-okso-n-propylofosfonian dimentylu, które posłużą do syntezy optycznie czynnych azyrydyn w wyniku reakcji stereokontrolowanego zamknięcia pierścienia trójczłonowego.

Kontynuując wspólne z Uniwersytetem w Caën (Francja) badania reakcji addycji Michaela odczynników nukleofilowych do S-tlenku 2,3-didehydro-2-fosfonotiolanu skorygowano poprzednie wyniki, w których błędnie przypisano absolutne konfiguracje na sulfonylowym atomie siarki w otrzymanych produktach. Zaproponowano nowy mechanizm ich tworzenia i przygotowano do druku wspólną publikację.

W ramach zastosowania metod obliczeniowych w chemii zajmowano się optymalizacją i analizą widm (z wykorzystaniem metody funkcjonałów gęstości) następujących układów: izomery kwasu tiosulfonowego HSSOH jak i ich pochodne metylowe, t-butyłowe, oraz fenylowe aniony kwasów tiosulfonowych, kompleksy izomerów kwasów tiosulfonowych z cząsteczką wody.

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

Prowadzone były prace nad syntezą dendrymerów. Kontynuowano badania nad syntezą fosforoorganicznych makrocycli, pochodnych dendrymerów, z których selektywnie usunięto rdzeń makrocząsteczki (generację 0). Rozpoczęto prace nad totalną syntezą polianionowych koniugatów dendrymerów tiofosforanowych z 1,2-dipalmitoilol-sn-glicerolem, preparatów o potencjalnym działaniu przeciwwirusowym, naśladujących istotne elementy strukturalne błon komórkowych.

Zakończono badania nad syntezą cyklicznego analogu kwasu L-glutaminowego LY354740. Opracowano łatwiejszą w wykonaniu i równie wydajną metodę desulfuracji estru etylowego kwasu 1-p-tolilosulfinylo-2-oksobicyklo[3.1.0]hexano-6-karboksylowego z użyciem metylomiedziolitu, która w odróżnieniu od niklu Raneya prowadzi bezpośrednio do estru etylowego kwasu 2-oksobicyklo[3.1.0]heksano-6-karboksylowego. Otrzymany produkt w obecności cyjanku potasu i węgla amonu przekształcono z wysoką wydajnością w odpowiednią hydantoinę, która potraktowana 3N wodorotlenkiem sodowym z dobrą wydajnością dała pożądaną aminokwas LY354740. Były też prowadzone próby podwyższenia stereoselektywności reakcji cyklopropanowania (modyfikacje struktury ylidu, rozpad odpowiedniej pirazoliny po reakcji z diazoocetanem etylu) w kierunku otrzymania izomeru o pożądanym konfiguracji exo, ale zakończyły się niepowodzeniem.

Wykorzystano Se-[(β -okso)cycloalkilo]- oraz Se-[(β,β' -diokso)cycloalkilo]-selenofosforany do syntezy egzocyklicznych i endocyklicznych olefin oraz cyklicznych: β -hydroseleno-enolofosforanów i β -ketofosforanów. Prace te były uzupełnieniem wcześniejszych badań dotyczących syntezy egzo- i endocyklicznych olefin.

W ramach badań nad asymetryczną syntezą kwasów aminofosfonowych otrzymano po raz pierwszy optycznie czynną p-toluenosulfiniminę, pochodną aldehydu fosfonopropionowego. Przeprowadzono wstępne badania reakcji addycji fosforynu dietylowego do tej iminy i stwierdzono, że przebiega ona z dobrą wydajnością chemiczną i diastereoselektywnością rzędu 60%.

Przebadano szeroką klasę odczynników utleniających w celu otrzymania dimetylo 2-(6-(benzyloksy(3,4,5-trimetoksyfenyl)metyl)benzo[d][1,3]dioksol-5-yl)-2-oksoetylofosfonianu oraz jego dietylo pochodnej (kluczowych produktów w syntezie kwasu turiferowego) z wysoką wydajnością. Optymalizacja reakcji utleniania prowadzi do powyższych związków przy użyciu nowego odczynnika utleniającego kwasu 2-jodoksbenzoowego (SIBX), który dawał najlepsze rezultaty. Przeprowadzono badania mechanistyczne nad alkilowaniem powyższych β -oksofosfonianów różnymi odczynnikami alkilującymi.

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

W ramach badań nad reaktywnością litoorganicznych pochodnych fosfonianów (-)-dimentylowych opracowano nową procedurę generowania tych połączeń, uwzględniającą ich stabilność w funkcji czasu reakcji, temperatury, stechiometrii i stężenia fosfonianów w THF. Należy podkreślić, że w przeciwieństwie do prostych fosfonianów dialkylowych, fosfoniany dimentylowe zachowują się w krańcowo odmienny sposób i wymagają specjalnych procedur.

1.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

Zsyntetyzowano dwa prochiralne substraty o strukturze N-tlenków amin trzeciorzędowych zawierających podstawniki ω -cyjanoalkilowe. Wykonano wstępne próby ich enzymatycznej desymetryzacji przy użyciu nitylaz. Wyniki okazały się bardziej skomplikowane niż oczekiwano. Trwa ustalanie struktury i nadmiarów enancjomerycznych otrzymanych produktów.

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, rybozymów oraz siRNA - nowych narzędzi medycyny molekularnej.

2.4 Fosforylowane i tiofosforylowane poliiole, 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.

a. Triestry DNA.

Opracowano warunki aktywacji internukleotydowej funkcji tiofosforanowej i dalszej jej konwersji w O-oktylofosforan(3',5')ditymidylowy. Określono stereochemię tej przemiany prowadzonej w roztworze. Podczas podobnej konwersji dla PS-oligonukleotydu przyłączonego do nośnika stałego nie uzyskano całkowitej przemiany typu $P(O)S \rightarrow P(O)SR \rightarrow P(O)O\text{-Alkil}$ (mgr Beata Kocoń-Rębowska).

b. Synteza związków o strukturze hypofosforanów.

Ponownie zbadano reakcję chlorofosforynów dialkylowych z ketoksymami. Według nieopublikowanych danych (W.J. Stec, B. Krzyżanowska) wolnorodnikowemu rozpadowi pierwotnego produktu O-fosfitylacji ketoksymów towarzyszy nie tylko rekombinacja pary jonowej do odpowiednich amidofosforanów, ale także symetryzacja z utworzeniem hypofosforanu tetraalkilowego. Stwierdzenie symetrycznej rekombinacji rodników dialkylfosforylowych z utworzeniem wiązania P-P jest nową obserwacją, która stanowi dowód na brak tautomerycznej formy rodnika dialkylfosforylowego z lokalizacją wolnego rodnika na atomie tlenu i świadczy o tym, iż reguła „adjacent charge rule” nie stosuje się do związków zawierających wiązanie P-P. (A. Jagiełło, W.J. Stec)

c. Synteza fosfonianowych analogów oligonukleotydów.

Zbadano reakcję przyłączenia dimetylofosfonianu i dietylofosfonianu do aktywowanych wiązań podwójnych metodą Michaela z udziałem mocnych zasad (TMG, DBN, DBU, KOH) i super-zasad Verkade'a. W opracowanych warunkach diastereoizomerycznie czyste dinukleozydo (3',5')-H-fosfoniany (TBzPHT, TPHT, CBzPHCBz) przyłączono do akrylonitrylu i akryloamidu, a otrzymane dinukleozydo(3',5')propionitrylofosfoniany i propionamidofosfoniany poddano 3'-fosfitylacji i włączono do oligonukleotydów. (L. A. Woźniak, M. Bukowiecka-Matusiak, I. Burzyńska-Pędziwiatr, W. J. Stec)

d. Synteza „chimerycznych” PS/PO-oligonukleotydów.

Na przykładzie syntezy oligonukleotydów TPOTPOTPST, TPOTPOCPST, TPOTPOAPST, TPOTPOGPST i GPOGPOAPOAPSAPSA metodą amidofosforynową wykazano, że tert-butyloadntlenotrójmetylosilan nie utlenia diestrowych funkcji tiofosforanowych. Jednocześnie stwierdzono, że grupa selenofosforanowa uległa selektywnemu utlenieniu podczas syntezy oligomeru TPSTPSeTPST. Opracowane warunki są kompatybilne dla metody amidofosforynowej i oksatiafosforanowej i stwarzają możliwość otrzymywania PO/PS-oligonukleotydów w jednej syntezie (D. Korczyński, J. Baraniak).

e. Przeprowadzono modelowanie molekularne reakcji addycji fosforynu dimetylowego do iminy utworzonej w wyniku kondensacji 5'-okso-2-tymidyny z 3'-amino-3'-deoksy-2-tymidyną. Wykazano, że reakcja wymaga utworzenia stanu przejściowego o dużej zawadzie przestrzennej, co prawdopodobnie jest przyczyną braku reaktywności tej iminy w stosunku do fosforynów dialkylowych (M. Sobczak, M. Cypriak).

f. Przeprowadzono syntezę tiofosforanowego dinukleotydu $pUp_{(S)}pUp$. Związek ten użyto do badań potencjometrycznych (współpraca z prof. Rolandem Sigelem, Uniwersytet w Zurychu) w celu określenia właściwości wiązania z jonami metali dwuwartościowych. Wykazano, że jony Mg^{2+} , Mn^{2+} i Pb^{2+} wiążą się preferencyjnie do 5'-terminalnej grupy fosforanowej, natomiast jony Cd^{2+} i Zn^{2+} istnieją głównie w formie S-chelatów, co sugeruje, że jedynie tiofilowe jony Cd^{2+} i Zn^{2+} mogą być stosowane w eksperymentach „rescue” w systemach biologicznych zawierających wiązania fosforanowe i ich siarkowe analogi. (T. Kęłowska, G. Nowak, B. Nawrot)

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

a. W celu uzyskania informacji nt. mechanizmu enzymatycznej (rHint) konwersji nukleozydo-5'-O-tiofosforanów w odpowiednie fosforany (enzymatyczna desulfuracja) otrzymano 3'-O-(2-tiono-5,5-pentametyleno-1,3,2-[¹⁷O]-oksatiafosfolan 5'-DMT-N^{Bz}-cytydyny, który po rozdzielaniu na diastereoizomery poddano kondensacji z odpowiednio blokowaną adenozyną. Otrzymany S_p-5'-O-fosforan cytydylo-adenylowy, zawierający w funkcji internukleotydu grupę [¹⁷O]tiofosforanową, poddano hydrolizie enzymatycznej za pomocą S_p-stereoselektywnej nukleazy nP1 w środowisku H₂¹⁸O. Wyizolowany 5'-O-[¹⁷O,¹⁸O] tiofosforan adenozyny (o wzbogaceniu izotopowym 52,8 at. % ¹⁷O i 90 at. % ¹⁸O) poddano działaniu białka rHint. Prace nad wyizolowaniem utworzonego z wydajnością 80% izotopomerycznego fosforanu adenozyny w celu jego cyklizacji i oznaczenia konfiguracji absolutnej są w toku. W świetle opublikowanego w listopadzie 2007r. komunikatu o występowaniu w naturze tiofosforanowych oligonukleotydów [Wang, L. *et al. Nat. Chem. Biol.* **3**, 709–710 (2007)], badania nad desulfurującym działaniem białek mają charakter priorytetowy (A. Krakowiak, B. Kocień-Rębowska, P. Guga, W.J. Stec).

b. Przeprowadzono badania nad wpływem dwóch stereoregularnych oligonukleotydów tiofosforanowych All-Rp na ekspresję genu białka BACE1 w komórkach SH-SY5Y z wysokim poziomem ekspresji genu docelowego. Wykazano, że poziom amplifikowanego mRNA w rejonie zawierającym sekwencję docelową jednego z oligonukleotydów jest obniżony o około 50%. Metodą immunoblotingu wykazano obniżenie o około 30% poziomu białka BACE1 w obu doświadczeniach transfekcji. (S. Antoszczyk, J. Kaźmierczak-Barańska)

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

a. Na podstawie wcześniejszych danych kinetycznych reakcji hydrolizy wiązania internukleotydu w tiofosforanowym analogu modelowego substratu RNA/DNA katalizowanej za pomocą deoksyrybozemu 10-23 opracowano model molekularny tej reakcji. Stwierdzono, że jon metalu nie koordynuje do niemostrkowych atomów tlenu wiązania internukleotydu (brak tzw. beta-katalizy). Zaproponowano model hydrolizy wiązania fosfodiesterowego według tzw. mechanizmu triestrowego, w którym jeden z jonów metalu działa jako kwas Lewisa i koordynuje do grupy 2'-OH, prowadząc do polaryzacji wiązania 2'-OH i migracji protonu do niemostrkowego atomu tlenu w pozycji pro-R_p. Drugi jon metalu prawdopodobnie wiąże się do atomu tlenu w pozycji 5' i ułatwia odejście grupy odchodzącej. (B. Nawrot)

b. Przeprowadzono badania stabilności dupleksu siRNA zawierającego na 3'-końcach obu nici modyfikację T-NH-T (dinukleotyd zawierający grupę NH zamiast fosforanowej) w obecności nukleaz zawartych w podłożu RPMI z dodatkiem 10 % FBS. Wykazano, że jednoniciowy RNA, niezależnie od wprowadzonej ochrony ulega całkowitej hydrolizie w pierwszej minucie inkubacji w 37 °C, natomiast dupleksy są bardziej trwałe (czas połowicznej hydrolizy dla wszystkich dupleksów wynosił ok. 5 godzin). (M. Sierant)

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

a. Wobec znanej kluczowej roli pirofosforanu izopentenyli w biosyntezie skwalenu oraz cholesterolu podjęto badania nad otrzymaniem hypofosforanowego oraz α-tio- i α-ditiohypofosforanowego analogu pirofosforanu izopentenyli. Otrzymany standardową metodą 2-O-izopentenylo-2-tio-1,3,2-oksataifosfolan poddano reakcji z O,O-dimetylo-H-fosfonianem w acetonitrylu wobec DBU i otrzymany triester kwasu α-tiohypofosforowego (bez wyodrębniania) poddano demetylacji za pomocą bromku trimetylosililowego. Produkt wyizolowano techniką TLC, a strukturę α-tiohypofosforanu izopentenyli potwierdzono metodami spektroskopowymi. (A. Nowicka, D. Błaziak, W.J. Stec)

b. Metodą oksataifosfolanową otrzymano koniugaty tiofosforylowanych karboksamidów aminokwasów takich jak: N-acyloalanina, N-acylofenyloalanina, N-acyloprolina, z nukleozydami o działaniu przeciwwirusowym (AZT, d4T). Ich utlenienie za pomocą jodoksybenzenu prowadziło do odpowiednich fosforylowanych koniugatów (potencjalnych pro-leków o działaniu przeciwwirusowym), które zostały przekazane do Laboratorium Prof. De Clercq w celu zbadania ich aktywności. (K. Kulik, R. Kaczmarek)

c. W celu wyjaśnienia, czy 5'-O-trifosforan dinukleotydu jest substratem dla polimerazy DNA (KF+) zsyntetyzowano dimer 5'-dApT-3', który poddano enzymatycznej reakcji fosforylacji za pomocą kinazy polinukleotydu T4. Produkt reakcji (5'-pdApT-3') poddano dalszej fosforylacji za pomocą kinazy adenylozylowej (miokinazy) i pirogronianowej. Stwierdzono brak oczekiwanego produktu, co sugeruje, że dinukleotyd 5'-pdApT-3' nie jest substratem dla kinazy adenylozylowej. (A. Pietkiewicz)

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

Podjęto próbę syntezy trifosforanu acyklicznego analogu nukleozydu tymidynowego zawierającego element strukturalny tlenku tris(hydroksymetylo)fosfiny. Otrzymano odpowiednio chroniony substrat do reakcji fosforylacji (M. Woźniak, T. Kęłowska).

Badania pozaplanowe

- a) Analogi tymidyny zawierające motyw kwasu α -aminofosfonowego w pozycji 5 nukleozasady. (M. Bulkowski)

Związki tego typu mogą potencjalnie stanowić inhibitory metylotransferazy DNA (DNMTs) biorącej udział w epigenetycznej regulacji transkrypcji genów. W syntezie wykorzystano 5-formylo-2'-deoksyurydynę, którą poddano reakcji z pierwszorzędowymi aminami (heksyloaminą, cykloheksyloaminą, tert-butyloaminą i benzyloaminą) i fosforanem dietylowym. Dealkilację prowadzono w obecności bromku trimetylosililowego. Zsyntetyzowano cztery nukleozydowe analogi kwasów alfa-aminofosfonowych, z których jeden rozdzielono chromatograficznie (RP-HPLC) na diastereomery.
- b) 5'-oksatiafosfolanowe (OTF) monomery nukleozydowe. (A. Tomaszewska)
 - a. Syntetyzowano 5'-O-OTF monomery nukleozydowe posiadające w pozycji 3' lub 2' i 3' podstawnik naftoilowy lub DMT, oraz opracowano metody ich rozdzielania na czyste P-diastereomery. Określono zależność pomiędzy mobilnością chromatograficzną uzyskanych monomerów a konfiguracją absolutną atomu fosforu w produktach kondensacji utworzonych z tych monomerów i odpowiednio chronionych 3'-OH nukleozydów.
 - b. Wykazano, że reakcja otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego anionami kwasu benzylofosfonowego i fosforowego zachodzi stereoselektywnie, a anionem pirofosforanowym z epimeryzacją na atomie fosforu. Uzyskano symetryczne tiofosforanowe analogi $N_{P_3}N$.
 - c. Otrzymano stereozdefiniowane tiofosforanowe analogi polifosforanów dinukleotydu typu $A_{P_n}A$ posiadające łącznik glicerolowy zamiast centralnej grupy fosforanowej, dla których zostały wyznaczone wartości K_i dla białka Fhit. Uzyskano koniugaty 5'-tiofosforanów nukleozydów z N-Boc-seryną oraz wykazano, że reakcja otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego za pomocą grupy hydroksylowej N-Boc-seryny zachodzi w sposób wysoce stereoselektywny. Badania nad aktywnością substratową oraz mechanizmem działania hydrolazy Hint. (A. Krakowiak, M. Ozga)
 - a. Na podstawie danych eksperymentalnych CD w zakresie długości fali 200-240nm, stosując algorytm Fasmana, oszacowano zawartość poszczególnych struktur drugorzędowych w mutantach białka Hint (HintC38A, HintC84A, HintC38A i C84A, HintH114D, HintH114N). Stwierdzono, iż przeważającą strukturą rHint i otrzymanych mutantów jest struktura α -helisy i że w przypadku mutantów następuje tylko nieznaczne jej zaburzenie.
 - b. Stwierdzono, iż desulfuracja AMPS katalizowana przez rHint zachodzi z wydzielaniem siarkowodoru. Wyznaczono stałe kinetyczne K_M i k_{cat} dla tego procesu. Zbadano specyficzność enzymu w stosunku do modelowych 5'-tiofosforanów nukleozydów. Stwierdzono, że enzym wykazuje najwyższą aktywność w stosunku do GMPS, a najniższą w stosunku do TMPS. Ustalono następujący szereg specyficzności substratowej:
GMPS>AMPS>CMPS>dGMPS>dAMPS>dCMPS>>TMPS

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Polimerów

3. Chemia polimerów heteroorganicznych 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 gwiaździste. Synteza i metody określania budowy.*

3.3 *Liniowe i gwiaździste polimery kwasu fosforowego.*

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

3.5 *Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji.*

3.1 *Jonowa i koordynacyjna polimeryzacja cyklicznych eterów i estrów. Metody syntezy makrocząsteczek o kontrolowanej strukturze i zróżnicowanej topologii.*

Zbadano proces kationowej kopolimeryzacji L,L-laktydu (LA) z kaprolaktonem (CL) inicjowany przez małą cząsteczkową diolę w obecności kwasowego katalizatora a więc w warunkach polimeryzacji według mechanizmu Aktywowanego Monomeru (AM). Określono warunki, w których z praktycznie ilościową wydajnością otrzymuje się kopolimery o zadanych ciężarach cząsteczkowych i wąskich rozrzutach ciężarów cząsteczkowych. Badania kinetyki kopolimeryzacji wykazały, że laktyd wbudowuje się do kopolimeru szybciej niż kaprolakton i w końcowych stadiach kopolimeryzacji mieszanina reakcyjna jest wzbogacona w kaprolakton w stosunku do wyjściowych stężeń komonomerów. Ponieważ końcowe grupy hydroksylowe w produkcie powinny być przyłączone do jednostki powtarzalnej, która powstaje w wyniku przyłączenia się ostatniej cząsteczki monomeru, należało oczekiwać w takim przypadku, że głównie występować będą końcowe grupy o budowie CL-OH. Analiza grup końcowych metodą ^{29}Si NMR (po silylowaniu końcowych grup hydroksylowych) wykazała, że przeciwnie do oczekiwań, grupy końcowe mają budowę LA-OH, przy czym ich udział rośnie przy dłuższym przetrzymywaniu mieszaniny reakcyjnej bez dezaktywacji katalizatora. Analiza mikrostruktury kopolimerów metodą ^{13}C NMR wykazała, że rozkład merów w kopolimerze jest zbliżony do bezładnego, z niewielką tendencją do przemienności.

Zaproponowano wyjaśnienie obserwowanych zależności, wykorzystując wcześniejszą obserwację, że w warunkach kationowej polimeryzacji wg mechanizmu AM, jednostki powtarzalne pochodzące z LA uczestniczą w transestryfikacji znacznie łatwiej niż jednostki powtarzalne pochodzące z CL. Ponieważ LA jest cyklicznym dimerem kwasu mlekowego, jednostka powtarzalna pochodząca z LA składa się z dwu jednostek pochodzących z kwasu mlekowego (L). W procesie transestryfikacji, atak przebiega preferencyjnie na wiązanie pomiędzy dwoma jednostkami kwasu mlekowego (L-L) co prowadzi do kumulacji grup L-OH jako grup końcowych. Zaproponowany mechanizm wyjaśnia wszystkie obserwowane zależności i wykazuje, że mikrostruktura kopolimerów i budowa grup końcowych jest w większej mierze wynikiem transestryfikacji przebiegającej równolegle z procesem kopolimeryzacji, niż kinetyki samego procesu kopolimeryzacji.

W badaniach procesu koordynacyjnej polimeryzacji cyklicznych estrów ustalono zależność stężenia równowagowego monomerów od temperatury w homopolimeryzacji węglanów: 2,2-dimetylotrimetylenowego (DTC) oraz trimetylenowego (TMC) i wyznaczono następujące standardowe parametry termodynamiczne dla procesu w roztworze THF (odpowiednio ΔH_p° i ΔS_p°): -18,0 kJ/mol i -34,8 J/mol K (DTC) oraz -35,3 kJ/mol i -67,3 J/mol K (TMC).

Zbadano następnie kopolimeryzację L,L-laktydu (LA) z DTC i TMC, po dojściu do równowagi układu: żyjący poli(L,L-laktyd)/L,L-laktyd (PLA*/LA) (THF, 80 °C). W celu wyeliminowania ubocznych reakcji transestryfikacji kopolimeryzację LA/węglany inicjowano żyjącym PLA z aktywnymi centrami o strukturze alkoholatów glinu z niereaktywnym ligandem wprowadzającym dużą zawadę przestrzenną, pochodną zasady Schff'a - (S)-(+)-2,2'-[1,1'-binaftylo-2,2'-diylbis(nitrylometilidynie)]-difenolanem ($\text{SBO}_2\text{Al-O}^i\text{Pr}$). Wykazano, na podstawie pomiarów SEC i ^{13}C NMR, iż w tych warunkach pierwszy blok kopolimeru ma strukturę homopolimeru PLA, a drugi blok homopolimeru poli(DTC) (PDTC) lub poli(TMC) (PTMC). Natomiast nieprzereagowany w pierwszym etapie LA, pozostający w odpowiednim stężeniu równowagowym, został całkowicie przekształcony w jednostki powtarzalne krótkiej sekwencji bezładnego/przemiennego kopolimeru LA/poliwęglan łączącego obydwie homobloki. Zbadano także przebieg polimeryzacji DTC i TMC inicjowanej żyjącym PLA z zastosowaniem 2-etyloheksanianu (oktanium) cyny(II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ i $\text{SBO}_2\text{Al-O}^i\text{Pr}$ jako inicjatorów/koinicjatorów. Na podstawie analizy widm ^{13}C NMR wykazano, że powstanie kopolimeru diblokowego poli(LA)-blok-poli(węglan) jest możliwe jedynie w wypadku zastosowania $\text{SBO}_2\text{Al-O}^i\text{Pr}$, pozwalającego na wyeliminowanie transestryfikacji w trakcie powstawania bloku poliwęglanu. Pozostałe inicjatory prowadziły ostatecznie do kopolimerów o strukturze multiblokowej lub bezładnej, przy porównywalnych czasach kopolimeryzacji. Obalono więc panujący dotychczas pogląd iż (podobnie jak dla

układu LA/ ϵ -kapolakton) niemożliwe jest otrzymanie kopolimeru PLA-blok-poliwęglan w procesie, w którym polimeryzacja cyklicznego węglanu jest inicjowana PLA*. Wynik ten otwiera możliwość kontrolowanej syntezy kopolimerów multiblokowych laktydów z cyklicznymi węglanami.

3.2. Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste. Synteza i metody określania budowy.

W 2007r kontynuowano badania kinetyki powstawania struktur gwiaździstych A_xB_y w reakcji eteru monometylowego poliglikolu etylenowego (MPEG 550; **A**) z eterem diglicydowym glikolu neopentylowego (DGNG; **B**). Metodą 1H NMR wyznaczano szybkość zaniku grup epoksydowych i pierwszorzędowych grup hydroksylowych obecnych na końcach łańcuchów MPEG. Wyznaczono pozorną stałą szybkości dla reakcji MPEG 550 z DGNG: $k_1 = 7,61 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (temp. 50°C).

Temat kontynuowano jako grant MNiSW

3.3. Liniowe i gwiaździste polimery kwasu fosforowego.

W poszukiwaniu tanich i łatwo dostępnych polimerów i oligomerów zawierających ugrupowania jonowe, kontynuowano i zakończono badania polikondensacji glikolu etylenowego z H_3PO_4 . Opracowano optymalne warunki polikondensacji oraz zaproponowano mechanizm tego procesu, uwzględniający uboczną reakcję dealkilacji, ograniczającą Mn produktu, będącą źródłem tworzenia się eterowych jednostek di- i trietylenowych, oraz powodującą, że dominującymi grupami końcowymi są monoestrowe grupy fosforanowe, ale jednocześnie ograniczającą udział rozgałęzień (grup triestrowych). Wynikiem tych badań jest publikacja w Journal of Polymer Science.

Rozpoczęto badania polikondensacji gliceryny z H_3PO_4 . Stwierdzono, że polikondensacja ta przebiega szybciej niż proces z glikolem etylenowym a produktem są oligomery fosforanu gliceryny o różnorodnej strukturze. Dość nieoczekiwanie nie występuje w tym procesie dehydratacja gliceryny. ^{31}P NMR wykazał obecność porównywalnych ilości mono- (20-40%), di- (25-35%) i triestrow (25-35%) kwasu fosforowego (udziały zależne od wyjściowego stosunku reagentów), oraz niewielkie (poniżej 5%) ilości cyklicznych struktur estrowych (5-cio i 6-cio członowych). 1H i ^{13}C NMR wykazały (obok oczekiwanych struktur estrowych) obecność struktur eterowych. Struktury te zostały również wykryte w produktach kwasowej hydrolizy oligo(fosforanu gliceryny), jako di- i trigliceryna (stanowiących łącznie ok. 10% jednostek glicerynowych produktu polikondensacji). Struktury takie powstają prawdopodobnie w wyniku reakcji dealkilacji, przebiegającej podobnie jak w polikondensacji glikolu etylenowego z H_3PO_4 . Badania MALDI TOF produktów polikondensacji wykazały obecność oligomerów zawierających do 7 jednostek fosforanu gliceryny, różniących się grupami końcowymi (rodzajem i liczbą – w przypadku występowania rozgałęzień). Przystąpiono do badań modyfikacji i wykorzystania otrzymanych produktów do kontrolowanej krystalizacji soli wapnia.

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

W 2006 r. zakończono realizację grantu pt.: „Badania wybranych procesów polimeryzacji w cieczach jonowych”. W 2007 r. kontynuowano rozpoznawcze badania wybranych procesów polimeryzacji w cieczach jonowych, częściowo jako projekt badawczy w ramach Europejskiego Laboratorium Stowarzyszonego (LEA – projekt pt. „Rozszerzenie zakresu zbadanego mechanizmu polimeryzacji ATRP wobec nowych układów katalitycznych w cieczy jonowej [bmim][PF₆] na inne imidazoliowe ciecze jonowe.

W ramach tych badań zaobserwowaliśmy, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Cl]) rozpuszcza paraformaldehyd, a produktem jest nowa, nieznana wcześniej ciecz jonowa: chlorek 1-butylo-2-hydroksymetylo-3-metyloimidazoliowy.

Wymiana protonu w pozycji 2- pierścienia imidazoliowego na grupę hydroksymetylową rozszerza możliwości wykorzystania cieczy jonowych jako rozpuszczalników w procesach polimeryzacji, szczególnie polimeryzacji anionowej. Wiadomo bowiem, że proton w pozycji 2- pierścienia imidazoliowego ma charakter kwasowy, co prowadzi do reakcji ubocznych w obecności zasad. Próby prowadzenia polimeryzacji anionowej metakrylanu metylu (MMA) (wobec butylolitu) w typowej cieczy jonowej [bmim][PF₆] (lub [BF₄]) wykazały, że przebiega również inna reakcja uboczna (dotychczas opisana tylko fragmentarycznie), a mianowicie wymiana grupy butylowej na łańcuch rosnącego (anionowo) poli(metakrylanu metylu) z utworzeniem alkilolitu, który inicjuje dalszą polimeryzację MMA. Proces biegnie więc z przeniesieniem łańcucha na ciecz jonową, prowadząc do poli-MMA o umiarkowanych ciężarach cząsteczkowych, zawierających na końcu łańcucha grupę jonową pochodzącą z cieczy jonowej. Budowę produktów potwierdzono na podstawie analizy widm MALDI TOF. Przebieg procesu anionowej polimeryzacji MMA w [bmim][PF₆] opisano w publikacji, która ukazała się drukiem w 2007 r i jest to pierwsza w literaturze informacja dotycząca anionowej polimeryzacji w cieczach jonowych.

3.5. Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji.

Kontynuowano badania metodą Monte Carlo ewolucji mikrostruktury kopolimeru w różnych układach kopolimeryzacyjnych. W oparciu o wyniki badań wykazano, że możliwe jest uzyskiwanie kopolimeru o

zadany gradient skład kopolimeru wzdłuż łańcuchów, gdy kopolimeryzację można prowadzić jako proces żyjący z zaprogramowanym dozowaniem kopolimerów.

W przypadku kopolimeryzacji odwracalnej badania wykazały, że czas dochodzenia do stacjonarnych stężeń komonomerów jest wielokrotnie krótszy (zależnie od długości łańcuchów) niż wymagany czas dochodzenia układu do równowagi (równowagowego składu i mikrostruktury łańcuchów), jeśli procesowi nie towarzyszą reakcje wymiany segmentalnej. Gdy reakcje takie zachodzą, dochodzenie układu do równowagi jest wielokrotnie szybsze, zależne od szybkości tych reakcji.

Badano również zależność rozkładu mas molowych kopolimeru od parametrów kinetycznych kopolimeryzacji. Wykazano, że rozkład ten zależny jest nie tylko od składu mieszaniny reakcyjnej oraz współczynników reaktywności (co przyjmuje się dotychczas za Stockmayerem (1945)), ale również od stosunku stałych szybkości homopropagacji komonomerów. Obserwacja ta pozwala wyznaczyć ten stosunek na podstawie szczegółowej analizy rozkładów długości łańcuchów kopolimeru (np. przy pomocy MALDI TOF).

Badano również metodą modelowania możliwość kompletnej (bliskiej do kompletnej) konwersji monomeru zdolnego do depropagacji poprzez dodanie w końcowym etapie polimeryzacji komonomeru niezdolnego do depropagacji. Wykazano, że jest to możliwe, jeśli nie zachodzą reakcje wymiany segmentalnej oraz stałe szybkości propagacji krzyżowych są wystarczająco wysokie. Modelowanie pozwala określić optymalną ilość komonomeru, jaką należy dodać, aby uzyskać oczekiwany rezultat.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Fizyki Polimerów

4. 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.*

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.*

4.1 *Struktura i właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych-nanokompozyty i materiały wysokowytrzymałe.*

Kontynuowano badania nad powstawaniem kawitacji i ich wpływem na wytrzymałość polimerów poddawanych deformacji plastycznej. Obiektem badań był polipropylen. Stwierdzono, że kawitacje pojawiają się najpierw w miejscach o dobrze ukształtowanej strukturze sferolitycznej, a znacznie później tam gdzie kryształy są mniejsze, bardziej zdefektowane. Zaobserwowano także, że proces kawitacji jest znacznie ułatwiony przy większych szybkościach deformacji. Rozpoczęto badania poliolefin przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego, (DESY, Hamburg) analizując m.in. wpływ temperatury odkształcenia na występowanie kawitacji w fazie amorficznej.

Badano mechanizmy inicjowania odkształcenia plastycznego w układach polimerowych a w szczególności wpływ zjawiska kawitacji na odpowiedź mechaniczną badanych materiałów. Celem prowadzonych badań jest poznanie na poziomie cząsteczkowym czynników, które determinują powstawanie kawitacji: czy ma ona charakter nukleacyjny, czy pełnią w tym rolę zanieczyszczenia i dodatki, obecność celowo wprowadzonych z zewnątrz substancji (cieczy i gazów), jakie jest znaczenie objętości swobodnej fazy amorficznej. Poprzez zmianę oddziaływań pomiędzy łańcuchami polimerowymi tworzącymi fazę amorficzną oraz powierzchnią fazy krystalicznej stosując w/w czynniki zmodyfikowane zostały warunki, w jakich zachodzi kawitacja i określony został wpływ tych parametrów na zjawisko kawitacji w polimerach częściowo krystalicznych. Mimo tych obiecujących rezultatów wiele jeszcze brakuje do pełnego zrozumienia zjawiska kawitacji w polimerach krystalicznych, w związku z tym wystąpiono do Ministerstwa o odpowiedni grant badawczy.

4.2 *Krystalizacja polimerowych układów heterogenicznych w warunkach przetwórstwa: ścinanie.*

Kontynuowano badania krystalizacji i struktury nanokompozytów izotaktycznego polipropylenu (iPP) z eksfoliowanym organo-modyfikowanym montmoryllonitem (o-MMT), kompatybilizowanych polipropylem szczepionym bezwodnikiem maleinowym. Przed krystalizacją, próbki ochłodzone do temperatury krystalizacji, 136°C, były poddane odkształceniu ścinającemu, z szybkościami 1 i 2 s⁻¹ przez 10s. Krystalizacja indukowana ścinaniem, badana metodą depolaryzacji światła, była znacznie szybsza w nanokompozytach niż w kompozycie iPP z o-MMT, gdzie nie zaszła eksfoliacja glinki, oraz w mieszaninie iPP z kompatybilizatorem, przebadanych dla porównania. Struktura próbek była badana za pomocą mikroskopii świetlnej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, skaningowej mikroskopii elektronowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz za pomocą spektroskopii w podczerwieni. Okazało się, że eksfoliacja glinki ma silny wpływ na intensyfikację zarodkowania i na kinetykę krystalizacji indukowanej ścinaniem. W próbkach nanokompozytów poddanych odkształceniu ścinającemu przed krystalizacją stwierdzono orientację kryształów α płaszczyznami (040) równoległymi do kierunku ścinania oraz płaszczyznami (110) zorientowanymi bimodalnie – równolegle i prostopadle do kierunku ścinania. Orientacja kryształów w nanokompozytach została wywołana ścinaniem. Prawdopodobnie orientacja pochodzi od frakcji kryształów, które stały się zarodkami krystalizacji.

Ponadto, stwierdzono, że agregaty polikrystaliczne w ścinanych próbkach nanokompozytów różnią się od typowych sferolitów i mają strukturę sektorową. Badania metodą spektroskopii w podczerwieni pokazały, że płytki o-MMT uległy pod wpływem ścinania orientacji, układając się równolegle do kierunku ścinania i powierzchni folii, jakkolwiek orientacja jest słaba. Opracowano manuskrypt publikacji

4.3 *Modyfikacja właściwości polimerów w pełni biodegradowalnych poprzez modyfikację elastomerami*

Zbadano mechanizm deformacji plastycznej poliilaktydu (PLA) oraz mieszanin PLA z dwoma rodzajami poli(cis-izoprenu), różniącymi się masą cząsteczkową. Poprzez rozciąganie jednoosiowe, z szybkościami 5 i 50%/min w temperaturze pokojowej wytworzono próbki o kontrolowanym stopniu

odkształcenia. Strukturę tych próbek badano metodą rozpraszania promieni X pod małymi kątami oraz za pomocą mikroskopii elektronowej, skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM). Wyniki badań potwierdziły, że w początkowym stadium deformacji plastycznej powstają rysy naprężeniowe, a w dalszym ciągu procesu odkształcania zasadniczą rolę odgrywiają pasma ścinania.

4.4 Wytwarzanie i badanie właściwości nanoskopowych warstw polimerów, wybranych materiałów organicznych, nanocząstek i nanorurek.

We współpracy z ośrodkiem w Eindhoven, rozpoczęto badania krystalizacji polietylenu o ultrawysokiej masie cząsteczkowej (3-8 mln) o małej liczbie spletań, na granicy faz stopiony polimer/ciało stałe. Zaobserwowano efektywną krystalizację lamel z jednoczesnym pogrubianiem typową dla wzrostu struktur uporządkowanych w fazie heksagonalnej. Rozpoczęto również badania nad krystalizacją monodispersyjnych rozgałęzionych alkanów i cienkich warstw kopolimerów blokowych.

Przeprowadzono symulacje własności roztworów i stopów polimerów w układzie dwuwymiarowym (we współpracy z KFM PŁ). Stosowano metodę CMA (Cooperative Motion Algorithm), uwzględniającą obecność rozpuszczalnika (jego objętość wyłączoną i nieściśliwość). Symulowano układy monodispersyjne o różnej długości łańcuchów w szerokim zakresie stężeń (od 1 do 100% polimeru) w warunkach atermicznych. Stwierdzono, że dla długich łańcuchów (512 i 1024) obserwuje się w pewnym zakresie stężeń mikroseparację faz i anomalny wzrost rozmiarów łańcucha (promienia żyrcji), również w najniższych stężeniach. Te nieoczekiwane efekty przypisano oddziaływaniu objętości wyłączonej rozpuszczalnika, która w poprzednich symulacjach nie była właściwie uwzględniana, a w układzie dwuwymiarowym jest szczególnie istotna. Pierwsze wyniki opublikowano w czasopiśmie Langmuir.

Opracowano nowy sposób syntezy nanocząstek metali szlachetnych o morfologii dwuskładnikowej złoto-srebro. Prekursorami atomów złota i srebra były odpowiednio sól oksoniowa kompleksu trifosfiny i złota oraz palmitynian srebra. W warunkach wysokotemperaturowych w obecności aminy tworzą się nanocząstki Ag/Au o rozmiarach 5 nm charakteryzujących się pasmem plazmonowym w zakresie 460-470 nm.

Kontynuowano prace nad uzyskaniem kompozytów przewodzących z nanorurkami węglowymi. Jako polimer używano biodegradowalny polilaktyd. Skupiono się nad uzyskaniem jak najlepszej dyspersji nanorurek wielościennych w matrycy. Próbkę otrzymywano z roztworu przez szybkie wytrącanie wspólnego roztworu nanorurek (zdyspergowanych przy użyciu ultradźwięków) i polimeru. Uzyskane próbki po sprasowaniu wykazują wysokie przewodnictwo przy zawartości 5% nanorurek i mogą posłużyć do mieszania w stężonym roztworze lub stopem w celu uzyskania próbek przewodzących o dobrej dyspersji i niskiej zawartości nanorurek.

Prowadzono badania nad funkcjonalizacją nanocząstek złota metoda 'click chemistry'. We współpracy z grupą E.Drockenmullera z Lyonu zsyntetyzowano odpowiedni tiol z grupą acetylenową i przeprowadzono reakcje z zakończonym grupą azydową politlenkiem etylenu. Zachodzenie reakcji potwierdzono przez zmianę absorpcji plazmonów powierzchniowych oraz metodą spektroskopii fotoelektronów XPS. Wstępne wyniki przedstawiono w formie plakatu na konferencji „Or-Nano 2007” w Villeurbanne. Zbadano możliwości wytwarzania nanocząstek złota na powierzchni nanorurek przez naparowanie Au pod próżnią i wygrzewanie. Stwierdzono, że można tą metodą wytworzyć nanocząstki silnie przylegające do nanorurek (nie odrywające się podczas redispersji przy pomocy ultradźwięków). Rozmiary nanocząstek można kontrolować zmieniając grubość naparowanej warstwy i warunki wygrzewania. Wyniki przedstawiono w formie komunikatu na międzynarodowej konferencji „Nano 2007” w Koninkach.

Dokonano symulacji komputerowej metodą Dynamiki Molekularnej pojedynczego łańcucha polietylenu (200C- reprezentacja united-atom) na powierzchni grafitu. Zbadano stan orientacji i ruchliwość łańcucha na płaszczyźnie (001) grafitu, oraz zanalizowano wpływ temperatury na orientację łańcucha. Okazało się, że w sfałdowaniu łańcucha bierze udział od 4 do 5 grup $-CH_2-$, które skracają stopniowo w fałdzie tak, aby sąsiedni fragment łańcucha upakował się prostopadle płaszczyzną zig-zaga do powierzchni grafitu. W ten sposób upakowanie równoległych fragmentów łańcucha na powierzchni grafitu jest naprzemienne: prostopadle i równoległe płaszczyzną zig-zaga. Przypomina to pierwszą warstwę kryształu PE formy jednoskośnej.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Inżynierii Materiałów Polimerowych

Inżynieria makromolekularna

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

5.2 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.

5.3 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemionkowo-organicznych.

5.4 Badania nad wytwarzaniem powłok amorficznego węgla krzemu z bis(dimetylosililo)etanu w procesie CVD inicjowanym atomowym wodorem-materiały do urządzeń biomedycznych.

5.5 Morfologia warstw cząsteczek i cząstek na granicy faz ciec-ciało stałe – badania kinetyczne.

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

Przeprowadzono badania syntezy nowych kopolimerów siloksanowo-organicznych. W pierwszym etapie otrzymano kopolimery siloksanowe z grupami funkcyjnymi tiolowymi w grupie organicznej. W wyniku hydrolytycznej polikondensacji (3-merkaptopropylo)metylodietoksylsilanu otrzymano kopolimer siloksanowy złożony z jednostek (3-merkpto)metylosiloksanowych z grupami silanolowymi na końcach łańcucha. W obecności tego polimeru wykonano równowagową polimeryzację oktametylocyklotetrasiloksanu wobec kwasu trifluoroetanosulfonowego jako inicjatora i heksametylodisiloksanu jako środka zakończającego łańcuch. Otrzymano kopolimery o łańcuchach złożonych z jednostek dimetylosiloksanowych i (3-merkaptopropylo)-metylosiloksanowych zakończonych grupami trimetylosiloksanowymi ze statystycznym rozkładem grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha. Kopolimer został zbadany metodami chromatografii żelowej i spektroskopii NMR.

Zsyntetyzowano nowy monomer siloksanowy [3(chlorek 4-imidazolio-akryloimido)propylo]-trimetoksylsilanu w wyniku reakcji sprzęgania chlorku acetylowego kwasu 4-imidazolioakrylowego z (3-aminopropylo)trimetoksylsilanem. Monomer zostanie zastosowany do syntezy rozgałęzionych i usieciowanych polimerów siloksanowych sfunkcjonalizowanych grupą imidazolową przeznaczonych do generacji powłok podłożu do hodowli mikroorganizmów stosowanych w mikrobiologii.

Katalizatory na nośnikach polisiloksanowych (program BIOMAT)

Kontynuowano badania aktywności i struktury katalizatorów palladowych w modelowej reakcji Hecka.

Na polisiloksany z grupami bocznymi winylowymi, tiosiarczkowymi i fosfinowymi o różnych topologiach i różnej gęstości grup funkcyjnych naniesiono katalizator rodowy ($RhCl(CO)_n$). Aktywność otrzymanych kompleksów oraz ich selektywność zostały zbadane w reakcji hydrosililowania w różnych rozpuszczalnikach. Układy katalizatora naniesionego na polisiloksany były aktywne choć nieco mniej aktywne niż katalizator małowcząsteczkowy ($Rh_2Cl_2(CO)_4$). Wykazywały one interesującą stereoselektywność.

Zbadano ilościowo zawartość metali w polimerze oraz pojemność katalityczną nośników metodą fluorescencji rentgenowskiej.

Przeprowadzono symulacje komputerowe geometrii badanych związków metodami ab initio i DFT. Określone zostały energie tworzenia niektórych kompleksów siloksan-rod.

Badano modyfikację siloksanów z grupami chlorometylobenzylowymi za pomocą $LiC(SiMe_3)_3$ poprzez wymianę grupy Cl na $C(SiMe_3)_3$ i badanie własności otrzymanych materiałów.

5.2 Nowe polimery ciekłokrystaliczne.

We współpracy z WAT (Warszawa) wykorzystano ciekłokrystaliczne polikarbosilany jako sensory chemiczne w układzie rezonatora kwarcowego opartego na zmianach powierzchniowej fali akustycznej. Badania wykazały, że strukturalnie uporządkowany materiał ciekłokrystaliczny wykazuje wysoką czułość na obecność takich związków, jak dimetyloacetamid, fosforan metylowy i siarczek dibutyli.

Opracowano chemiczne, plazmowe i elektrochemiczne metody generowania reaktywnych wiązań Si-H na powierzchni metalicznego krzemu. Tak modyfikowane powierzchnie zostały wykorzystane do wiązania chemicznego mono-warstw ciekłych kryształów. Uzyskane warstwy zostały zanalizowane metodą elipsometryczną (grubość), goniometryczną (zwilżalność) oraz EDX (skład). Modyfikacje powierzchniowe zostały także zbadane za pomocą mikroskopu sił atomowych. Uzyskane nanowarstwy mogą znaleźć zastosowanie jako elementy mikro-sieci laserowych.

5.3 Otrzymywanie i stosowanie hybryd krzemionkowo-organicznych

Hybrydy krzemionkowo-organiczne zastosowano do immobilizacji czwartorzędowych soli amoniowych. W tym celu wykonano proces zol-żel z udziałem mieszanych alkoksylsilanów tj. tetrametoksylsilanu (TMOS) i γ -merkaptopropylotrimetoksylsilanu w środowisku zasadowym. Otrzymany kserożel modyfikowany grupą γ -merkaptopropylołą użyto do wygenerowania krótkich łańcuchów poli(2-dimetyloaminoetyloetakrylanu)

szczepionych z powierzchnią krzemionki za pomocą wiązań C-S-C. W zależności od stosunku SH/DMAEMA w wolnorodnikowej polimeryzacji inicjowanej AIBN-em otrzymano hybrydy o różnej długości łańcuchów polimerowych i różnej ilości grup aminowych. Dla porównania wykonano także syntezę makroprekursorów procesu zol-żel składających się z jednostki trimetoksylilowej i 5 lub 10 merów DMAEMA związanych łącznikiem $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$. Hydroliza i kondensacja mieszaniny TMOS-u i makroprekursora (4:1) w układzie woda-metanol prowadzi także do stałej hybrydy krzemionkowo-polimerowej. W kolejnym etapie czwartorzędowano grupy aminowe na polimerze bromkiem oktylu w DMF-ie. Po dokładnym oczyszczeniu wykonano badania biologiczne dla dwóch wybranych hybryd modyfikowanych czwartorzędowymi grupami amoniowymi (QAS). Wyznaczono wartość MIC i porównano aktywność bakteriobójczą hybryd przeciwko szczepom *Enterococcus hirae*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* i *Pseudomonas aeruginosa*.

5.4 Badania nad wytwarzaniem powłok amorficznego węgla krzemu z bis(dimetylosililo)etanu w procesie CVD inicjowanym atomowym wodorem-materiały do urządzeń biomedycznych.

Warstwy amorficznego węgla krzemu (a-Si:C:H) były wytwarzane w selektywnym procesie plazmowym CVD z użyciem nowego prekursora krzemoorganicznego - bis(dimetylosililo)etanu, (BDMSE). Proces CVD był wzbudzany atomami wodoru generowanymi w mikrofalowej plazmie wodorowej. Dla zbadania reaktywności prekursora BDMSE w środowisku atomowego wodoru wyznaczono liniowe zależności czasowe masy narastającej warstwy oraz masy odparowanego prekursora. Z nachylenia tych zależności obliczono szybkość wzrostu warstwy a-Si:C:H (rm) oraz szybkość przepływu prekursora (F) a następnie z obliczonych wartości rm i F wyznaczono wydajność wzrostu warstwy $km=rm/F$. Stwierdzono, że wartość km dla prekursora BDMSE była 2-4 razy wyższa od wydajności wzrostu warstw a-Si:C:H z heksametylosilanu, dimetylosilano, trimetylosilanu i (dimetylosililo)(trimetylosililo)metanu. Ta wyjątkowo duża reaktywność prekursora BDMSE w badanym procesie CVD wynika z jego specyficznej budowy molekularnej umożliwiającej rozpad cząsteczki prekursora (w rezultacie reakcji z atomowym wodorem) z utworzeniem dwóch cząsteczek 1,1-dimetylosilenu - silnie reaktywnego produktu pośredniego odgrywającego kluczową rolę w procesie wzrostu warstwy a-Si:C:H. Dla zbadania wpływu aktywacji termicznej na przebieg selektywnego procesu plazmowego CVD wyznaczono szybkości i wydajności wzrostu warstw a-Si:C:H przy różnych temperaturach podłoża w zakresie 30-400°C. Z uzyskanych temperaturowych zależności rm i km wynika, że wartości te maleją ze wzrostem temperatury podłoża, co dowodzi, że szybkość i wydajność wzrostu warstwy w badanym procesie CVD są ograniczane adsorpcją prekursorów warstwowotwórczych na powierzchni wzrostu.

5.5 Morfologia warstw cząsteczek i cząstek na granicy faz ciecz-ciało stałe – badania kinetyczne.

Zbadano kinetykę osadzania cząstek koloidalnych (mikrosfer polistyren(rdzeń)-poliglicydol(powłoka)) na powierzchni miki modyfikowanej w reakcji z gamma-aminopropylotrietoksylsilanem. Wykazano, że w temperaturach przekraczających temperaturę krytyczną, powyżej której następuje skurcz polimeru w wzbogaconej w poliglicydol warstwie powierzchniowej mikrosfer, adsorpcja mikrosfer jest nieodwracalna. Poniżej tej temperatury, gdy warstwa powierzchniowa mikrosfer jest silnie spęczniona adsorpcja mikrosfer na powierzchni modyfikowanej miki jest odwracalna. W przypadku dwóch typów mikrosfer, charakteryzujących się różnymi temperaturami krytycznymi, możliwe jest dobranie takiej temperatury, która jest wyższa od temperatury krytycznej mikrosfer A, a niższa od temperatury krytycznej mikrosfer B. W tym przypadku kontakt miki z zaadsorbowanymi mikrosferami B z zawiesiną mikrosfer A prowadzi do wymiany mikrosfer B na mikrosfer A na powierzchni miki. Zbadano kinetykę wymiany. Należy zaznaczyć, że odwrotne zjawisko polegające na wymianie mikrosfer A na mikrosfer B nie występuje.

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 *Zastosowania spektroskopii NMR i spektrometrii MAS w badaniach nanomateriałów polimerowych.*

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

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

Spektroskopia MRJ jest techniką analityczną dostarczającą szerokie spektrum informacji na temat struktury i dynamiki połączeń syntetycznych oraz produktów pochodzenia naturalnego. Po okresie spektakularnych sukcesów spektroskopii MRJ w fazie ciekłej, coraz bardziej eksponowane są badania strukturalne w fazie stałej. Postęp technologiczny, jaki nastąpił w ostatnich latach (techniki cyfrowe, jakość podzespołów elektronicznych) spowodował znaczny rozwój technik wysoko-rozdzielczej spektroskopii MRJ w fazie stałej. Jako pierwsze w Polsce nasze laboratorium rozpoczęło systematyczne prace nad wykorzystaniem wysokorozdzielczej spektroskopii MRJ w fazie stałej do analizy strukturalnej połączeń bioorganicznych. Wprowadzone w poprzednich latach eksperymenty takie jak 2D PASS, PDSO, czy eksperymenty oparte na strategii recouplingu POST-C7 wielokrotnie wykazały swą przydatność w realizacji wielu projektów dotyczących badania struktury biomolekuł. Bieżący rok poświęciliśmy na implementację nowych metodologii związanych ze spektroskopią wysokiej-rozdzielczości protonu w fazie stałej. Analiza widm ^1H NMR w fazie stałej jest bardzo problematyczna z powodu dużych homojądrowych sprzężeń dipolowych. Obecnie istnieje wiele metod eksperymentalnych umożliwiających ominięcie tego problemu (np. wysokie prędkości rotacji próbki $>30\text{kHz}$ czy złożone sekwencje wielopulsowe typu WAHUHA). Innym alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie sekwencji wielopulsowych połączonych z rotacją pod kątem magicznym. Sekwencje takie jak **Combined Rotation And Multiple-Pulse Spectroscopy** w większości przypadków wykorzystują homojądrowy decoupling LG, FSLG. Eksperymenty tego typu umożliwiają znaczne poprawienie rozdzielczości widm protonowych w fazie stałej. Dodatkowo wykorzystanie homojądrowego decouplingu LG umożliwia także modyfikacje innych eksperymentów takich jak CP czy HETCOR. Wykorzystując nasze wcześniejsze doświadczenia związane z „recouplingem” sprzężeń dipolowych dla jąder ^{13}C i ^{31}P postanowiliśmy sprawdzić możliwość stosowania niektórych sekwencji do analizy efektywności przejść dwukwantowych jąder ^1H . Uruchomiliśmy dwie sekwencje pulsowe: klasyczne POST-C7 i eksperyment BABA **Back-to-Back**. Eksperymenty były testowane na O-fosfo-treoninie i jej solach: monoamoniowej i diamoniowej. Porównanie klasycznych profili kinetyki CP, z LG pozwoliło na oszacowanie „gęstości protonowej” i jej wpływu na interesującą nas część molekuly. Wykonanie widm wysokiej rozdzielczości ^1H CRAMPS pozwoliło na wyznaczenie przesunięć sygnałów ^1H w badanych modelach. Porównanie widm ^1H - ^{13}C i ^1H - ^{31}P HETCOR (LG) umożliwiło przypisanie sygnałów ^1H do grup fosforanowej i karboksylowej O-fosfo-treoniny. Umożliwiło wyznaczenie zależności mocy wiązania wodorowego (P-O---H-O-P) od przesunięcia chemicznego ^1H dla badanych układów. Wykonanie eksperymentu BABA dla O-fosfo-treoniny umożliwiło oszacowanie odległości pomiędzy protonami NH_3 , P-O-H, COOH w sieci krystalicznej O-fosfo-treoniny (wymienione grupy protony znajdują się w odległości ok. 4,3 Å od siebie). Wyniki dotyczące tej pracy będą niebawem opublikowane. Eksperymenty te w przyszłości będą podstawą badań strukturalnych dotyczących hydratów soli sodowych ATP i GTP.

6.2 *Zastosowania spektroskopii NMR i spektrometrii MAS w badaniach nanomateriałów polimerowych.*

Nanokompozyty to grupa materiałów kompozytowych zawierających niewielki dodatek (do 10%) nieorganicznych wypełniaczy w wysokorozdrobnionej postaci (rozmiary cząstek 20 – 500 nm). Duże rozdrobnienie wypełniacza, powoduje dobrą jego dyspersję (eksfoliację) w całej masie modyfikowanego materiału. Dodatek wypełniacza powoduje zmiany własności fizyko-chemicznych wyjściowego materiału kompozytowego: wzrost wytrzymałości mechanicznej, zmniejszenie palności czy też zmianę jego właściwości adsorpcyjnych). Magnetyczny rezonans jądrowy w fazie stałej (SS-NMR) wydaje się być idealnym narzędziem pozwalającym badać nanokompozyty na poziomie molekularnym, dostarczając szczegółowych informacji dotyczących morfologii badanego układu oraz dynamiki łańcuchów polimerowych kompozytu. Obecnie, poszukuje się metodologii NMR pozwalającej na ilościowe określenie stopnia eksfoliacji. Nasze badania prowadziliśmy we współpracy z dr Pramodą Kumari Pallathadką (*Institute of Materials Research and Engineering, Singapore*). Badaniom poddaliśmy nanokompozyty złożone z żywicy

epoksydowej (DGEBA oraz Derda) zawierające 5% i 7,5% dodatek nanowypełniacza w postaci tlenku glinu. Do wstępnych badań w/w nanokompozytów wykorzystaliśmy widma ^1D , ^1H oraz ^{13}C CP/MAS. W dalszych badaniach wykorzystaliśmy dwuwymiarowe techniki pomiarowe w fazie stałej. Wykonane eksperymenty Frequency Switched Lee-Goldburg (FSLG) ^1H - ^{13}C oraz ^1H - ^{27}Al pozwoliły nam na oszacowanie odległości atomowych w strukturze badanych nanokompozytów. Informacje dotyczące dynamiki łańcuchów polimerów epoksydowych uzyskaliśmy z analizy wyników pomiarów czasów relaksacji $T_{1\rho}$ oraz analizy wartości głównych elementów tensora anizotropii przesunięcia chemicznego dla jąder ^{13}C . Z uwagi na złożony obraz jednowymiarowych widm ^{13}C SS-NMR, uniemożliwiający prostą ich analizę, jedyną metodą pozwalającą wyznaczyć wartości δ_{ii} ^{13}C , był eksperyment 2D-PASS. Na podstawie przeprowadzonych badań i pomiarów stwierdziliśmy, że zastosowanie Al_2O_3 jako nanowypełniacza znacząco wpływa na organizację fazy w badanych żywicach epoksydowych. W badanych nanokompozytach, tlenek glinu zlokalizowany jest głównie w aromatycznej części żywicy, co umożliwia łańcuchom alifatycznym ułożenie w optymalnych konformacjach. Odległości pomiędzy atomami glinu i atomami łańcuchów żywicy jest mniejsza niż 0,85 nm. Dodatek nanowypełniacza, powoduje znaczne zmiany dynamiki łańcucha epoksydowego.

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

W ramach realizacji powyższego zagadnienia do badań wykorzystane zostały dwa układy modelowe: L-selenometionina oraz hydraty soli sodowej ATP. Badania strukturalne L-selenometioniny z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym zostały opisane w jednej z naszych poprzednich prac. Trudności z otrzymaniem odpowiedniego monokryształu czynią ten związek doskonałym modelem do badań za pomocą dyfraktometrii proszkowej. Dodatkowym atutem jest fakt, że związek ten jest bardzo dobrze scharakteryzowany za pomocą NMR-u ciała stałego. W celu zarejestrowania dyfraktogramów proszkowych L-selenometioniny podjęliśmy współpracę z doktorem Markiem Wołczyrem z Zakładu Dyfraktometrii Proszkowej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Pomimo licznych prób rejestracji widm proszkowych, z przyczyn technicznych nie uzyskaliśmy satysfakcjonujących rezultatów. W celu znalezienia korelacji pomiędzy widmami MRJ a dyfraktogramami proszkowymi wykorzystaliśmy również inne modele (hydraty soli sodowej ATP). Układy te charakteryzują się wysokim stopniem krystaliczności, jednakże hodowla odpowiedniego monokryształu, który mógłby posłużyć do standardowego pomiaru rentgenowskiego, okazała się niezwykle problematyczna i trudna do zrealizowania. Analiza zarejestrowanych dyfraktogramów proszkowych dla hydratów ATP pokazała, że w trakcie pomiaru zachodzą zmiany w strukturze analizowanych modeli. Prawdopodobnie zachodzi tutaj absorpcja wysokoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego przez analizowany układ. W rezultacie prowadzi to do utraty, lub przemieszczenia się cząsteczek wody w sieci krystalicznej hydratów. Hydraty ATP są typowym przykładem układów nie dających się scharakteryzować za pomocą metod rentgenografii proszkowej ze względu na dużą inwazyjność tej metody jak również jej destrukcyjny charakter. W związku z tym jedynym użytecznym narzędziem w badaniu organizacji fazy hydratów ATP pozostają metody oparte na rezonansie jądrowym w ciele stałym.

REALIZACJA GRANTÓW

Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych MNiSW

- Zastosowanie nowego chiralnego ylidu sulfoniowego, w którym stereogeniczne centrum związane jest z ylidowym atomem węgla, w reakcji asymetrycznego cyklopropanowania (grant MNiSW nr 3 T09A 188 27, kierownik grantu: dr hab. Wanda H. Midura)
- Zbadanie przebiegu i stereochemii reakcji enzymatycznej hydrolizy heteroorganicznych nityrli z centrum stereogennym bądź prostereogennym na atomie siarki lub fosforu i zaproponowanie mechanizmu tych reakcji (grant MNiSW nr 3 T09A 166 27, kierownik grantu: doc. Piotr Kiełbasiński)
- Otrzymanie nowych rozpuszczalnych w wodzie katalizatorów fosforowo-azotowych i zastosowanie ich w reakcjach katalitycznych (grant MNiSW 3 T09A 158 29, kierownik grantu dr Maria Zabłocka)
- Pierwsza enancjoselektywna synteza tricyklicznego nienasyconego laktonu, pochodnej tetralonu, analogu związku naturalnego – heritolu (grant MNiSW nr 3 T09A 083 29, kierownik grantu: dr Ewa Krawczyk-Sójka)
- Otrzymanie enancjomerycznie czystych fitoprostanów B1 typ I wykorzystując opracowaną w zespole fosfonianową strategię syntezy dipodstawionych cyklopentenonów (grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/01, kierownik grantu: prof. M. Mikołajczyk)
- Oznaczenie absolutnej konfiguracji jednego z diastereoizomerów fenylofosfonianu 1-[α -(N-1-fenylotetylo)]benzyl-2-naftylo oraz enancjomeru sulfotlenku fenylo-*perdeuterofenylo*wego (grant zamawiany nr PBZ-KBN-126/T09/02, kierownik grantu: prof. J. Drabowicz)
- Opracowanie enzymatycznej metody desymetryzacji bis-hydroksymetylofenylowych pochodnych sulfinylowych i fosfinylowych; zastosowanie otrzymanych produktów do syntezy trójzębnych katalizatorów chiralnych [Grant MNiSW nr PBZ-KBN-126/T09/03 (zamawiany), kierownik grantu: doc. Piotr Kiełbasiński]
- Opracowanie dwóch wariantów syntezy skondensowanych węglowodorów hetero poliaromatycznych zawierających atom azotu, jako nowych materiałów dla cienkowarstwowej elektroniki molekularnej w oparciu o nieoczekiwane transformacje acyklicznych diarylometanoli, stanowiące istotny etap w rozwoju tej nowej, syntetycznej metodologii (Grant MNiSW nr N204 022 32/0620, kierownik grantu: doc. Piotr Bałczewski).
- Otrzymanie nowych, dotychczas nieopisanych analogów pirofosforanów prenoli, w których ugrupowanie difosforanowe jest zastąpione ugrupowaniem tiohypofosforanowym (Grant MNiSW nr 3 T09A 059 28, prof. dr hab. W.J.Stec).
- Określenie poziomu ekspresji tytułowego genu FHIT (metodami biologii molekularnej) oraz dodatkowo genów receptora somatostatyny typu 3 (SSTR3) i greliny w błonie śluzowej żołądka u reprezentatywnej grupy pacjentów (109 osób) Kliniki Gastroenterologii i Chorób Wewnętrznych Szpitala Klinicznego UM w Łodzi i ustalenie zależności pomiędzy poziomem ekspresji tych genów i uwarunkowaniami zewnętrznymi takimi jak: rodzinne obciążenie rakiem, infekcja *H. pylori*, palenie papierosów, płeć, stopień zmian w śluzówce (Grant MNiSW nr 2 P05B 117 28, prof. dr hab. Barbara Nawrot).
- Opracowanie metody wykorzystania soli triazynylowych do aktywacji diastereomerycznie czystych kwasów nukleozydo 3'-*O*-metanotio- i metanoselenofosfonowych, wykazanie stereospecyficzności ich reakcji z chlorkiem triazynylowym i potwierdzenie struktury otrzymanych aktywnych estrów oraz zbadanie ich reakcje z odczynnikami nukleofilowymi (Grant MNiSW nr 4 T09A 073 25, dr hab. L. Woźniak).
- Wykazanie metodą modelowania molekularnego, że postulowany w trypleksie równoległym mechanizm stabilizujący oddziaływania po stronie Hoogsteena, w którym ma miejsce mostek wodny spinający atom tlenu grupy karbonylowej (w pozycji 2 uracylu i cytozyny w niciach RNA) i atom siarki w internukleotydowym wiązaniu tiofosforanowym o konfiguracji R_P , może być prawdopodobny, ponieważ odległość pomiędzy tymi atomami wynosi ok. 3.71 Å dla konfiguracji absolutnej R_P (5.8 Å dla konfiguracji S_P) i jest w dobrej zgodności z odległością 3.64 Å znaną dla optymalizowanego metodą DFT prostego modelu złożonego z tiofosforanu dimetylowego i formaldehydu, połączonych dwiema cząsteczkami wody (Grant MNiSW nr 3 T09A 072 26, dr Piotr Guga).
- Wykonanie syntezy 2',3'-mannozydowych koniugatów rybonukleozydów (adenozyna, cytydyna), oraz modyfikowanych nukleozydów o działaniu przeciwwirusowym i/lub przeciwnowotworowym (5-jodo-2'-deoksyurydyna, 5-fluoro-2'-deoksyurydyna, 2',2'-difluorodeoksytydyna, 1- β -D-arabino-furanozylocytozyna). Wykazanie, że 5'-mannozylowany sensowy oligodeoksyrybonukleotyd 5'-GAA TCA GAC AAG TTC TTC ATC, w heterodimerycznym dupleksie siRNA z komplementarnym antysensowym oligorybonukleotydem skierowanym przeciwko mRNA białka BACE1, obniża ekspresję plazmidu BACE-GFP o 74%, podczas gdy niemodyfikowany heterodimeryczny dupleks siRNA powoduje w tych samych warunkach inhibicję na poziomie 65% (Grant MNiSW nr 3 P04B 008 25, prof. dr hab. Andrzej Okruszek).
- W celu uzyskania ekspresji egzogenego białka Fhit w różnych ludzkich liniach komórkowych przeklonowanie gen białka Fhit z plazmidu pSGA02 do plazmidu pIRES2-DsRed-Express, a następnie wykonanie optymalizacji wnikania plazmidów pIRES2-DsRed i pIRES2-DsRed-Fhit do komórek linii A549 w obecności następujących nośników: Lipofectamine 2000 (Invitrogen), FuGene (Roche), Metafectene, Metafectene PRO, DharmaFECT 1, DharmaFECT DUO. Wykonanie badania przeżywalności i cytotoksyczności komórek HUVEC w obecności inhibitora JB 419 (3 warianty czasowe: 24, 48 i 72h; stężenia JB419 od 0,5 do 50 μ M), które wykazało brak istotnej cytotoksyczności zastosowanego związku w badanym zakresie stężeń (Grant MNiSW nr 2 P04A 079 29, dr Agnieszka Krakowiak).
- Potwierdzenie trwałości termicznej stereokompleksów polilaktydów gwiazdzistych o dużej liczbie ramion (13, 24 i 32), które po stopieniu krystalizują wyłącznie jako stereokompleksy, tzn. nie są zanieczyszczone homokrystalitami. Zaproponowanie mechanizmu wyjaśniającego trwałość stereokompleksów zbudowanych z komponentów polilaktydowych zawierających odpowiednio dużą liczbę ramion. (Grant MNiSW 3 T09A 002 27, dr hab. Tadeusz Biela).

- Udowodnienie metodą ^{31}P SS NMR, że polilaktyd związany jest chemicznie z hydroksypatytem, natomiast metodą TGA ustalenie zawartości fazy organicznej w hybrydzie (Grant MNiSW 3 T09A 055 29, prof. dr hab. Stanisław Penczek).
- Wykazanie, że w kationowej polimeryzacji słabo naprężonego laktonu zawierającego podstawnik hydroksylowy można w szczególnych warunkach uzyskać polimer o umiarkowanym ciężarze cząsteczkowym bez odwodnienia, które typowo przebiega w analogicznych procesach polimeryzacji słabo naprężonych cyklicznych eterów zawierających podstawnik hydroksylowy (Grant MNiSW 1 T09A 076 30, dr Melania Bednarek).
- Wyznaczenie linii demarkacyjnej, która określa warunki powstawania rozpuszczalnych polimerów gwiazdzystych dla układu MPEG (prekursor ramion) i diepoksyd (związek tworzący rdzeń). Poniżej linii występują rozpuszczalne polimery gwiazdziste a powyżej produkty nierozpuszczalne. (Grant MNiSW N205 031 32/1882, dr Grzegorz Łapienis)
- Zbadanie przebiegu deformacji stopów UHMWPE przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia próbek o różnej strukturze i morfologii wyjściowej (przed stopieniem) – stwierdzenie niezwykle silnej zależności odpowiedzi mechanicznej od wyjściowej struktury materiału (Grant MNiSW nr 3 T08E 007 28, dr hab. Zbigniew Bartczak).
- Stwierdzenie w badaniach nad wymianą pierwotnych ligandów stabilizujących nanocząstki złota, że dwufunkcyjny ligand 1,8-diaminooktan, o stosunkowo krótkim łączniku alifatycznym, szybko adsorbuje się na powierzchni i powoduje łączenie się NCz Au w krótkie, kilkunastowe łańcuszki (Grant MNiSW nr 3 T08E 022 28, dr hab. P. Uznański).
- Pokazanie, że do utworzenia pseudoheksagonalnej fazy w polietylenie pod wysokim ciśnieniem, 480MPa, przyczynia się zarodkowanie heterogeniczne (Grant MNiSW 3 T08E 059 29, doc. dr hab. E. Piórkowska).
- Rozpoznanie głównych mikromechanizmów deformacji plastycznej krystalicznych odmian b i g iPP. W obu przypadkach stwierdzenie znaczącego udziału poślizgu międzylamelarnego deformacji oraz transformacji fazowych b-mezofaza, b-a, g-mezofaza i g-a (Grant promotorski MNiSW 3 T08E 008 30, prof. dr hab. Andrzej Gałęski).
- Wykazanie, że nanocząstki poli(tetrafluoroetyleny) zarodkują krystalizację poli(tlenku metylenu), poli(fluorku winylidenu) i poliamidu 6 (Grant promotorski MNiSW 3 T08E 042 30, doc. dr hab. E. Piórkowska).
- Stwierdzenie, że polietylen wysokiej gęstości na skutek dodatku sadzy nanometrowej wykazuje mniejszą zdolność do tworzenia struktur fibrylarnych i delaminacji przy dużych stopniach deformacji, a powierzchnia ewentualnej delaminacji nie jest gładka (Grant rozwojowy MNiSW R08 047 02, dr Jerzy Morawiec).
- Wykorzystanie kompleksów palladu w syntezie modyfikowanych siloksanów. Zbadanie własności roztworów wodnych dendrytycznych polielektrolitów siloksanowych (Grant zamawiany PBZ-KBN-118/T09/02, prof. dr hab. Julian Chojnowski).
- Opracowanie sposobu modyfikacji krzemionki koloidalnej prowadzącego do adaptacji struktury warstwy powierzchniowej do otoczenia. Zbadanie właściwości mechanicznych modelowych rusztowań do hodowli komórkowych, w których modyfikowaną krzemionkę koloidalną zastosowano jako wypełniacz (Grant MNiSW 3 T08E 069 30, prof. dr hab. Stanisław Słomkowski).
- Otrzymanie i zbadanie własności termicznych i powierzchniowych biobójczych żywic i elastomerów silikonowych (Grant MNiSW 3 T09B 069, prof. dr hab. Julian Chojnowski).
- Zbadanie właściwości fizycznych i mechanicznych warstw węglazotku krzemu wytwarzanych w selektywnym procesie plazmowym CVD z prekursorów aminosilanowych i silazanowych, oraz ich zależności od struktury chemicznej warstw (Grant MNiSW nr 3 T08C 007 28, prof. dr hab. Aleksander Wróbel).
- Otrzymanie i scharakteryzowanie kilku typów makromonomerów poliglicydołu, różniących się masą molową oraz zbadanie mikrosfer (Grant MNiSW N507 111 31/2694, dr Teresa Basińska).
- Zbadanie własności termicznych i dynamicznych własności mechanicznych kopolisiloksanów o strukturze gradientowej, scharakteryzowanie różnic w porównaniu z odpowiednimi kopolimerami blokowymi (Grant MNiSW 3 T09A 073 26, doc. dr hab. Marek Cypryk)

BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

GRANTY MNiSW

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

(Kierownik grantu: dr Wanda H. Midura)

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

Opracowano syntezę kilku biologicznie aktywnych produktów lub ich prekursorów. Przeprowadzone badania pozwoliły na znaczne poszerzenie wiedzy dotyczącej przebiegu reakcji tworzenia trójczłonowych pierścieni pod stereochemiczną kontrolą grupy sulfinyłowej. Wykorzystano metodę asymetrycznego cyklopropanowania (S)-sulfotlenku (1-dietoksyfosforylo) winylowo p-tolilowego do syntezy 2-(2'-fosfono-3'-cyklopropylo)glicyny, która jest usztywnionym analogiem kwasu L-1-amino-4-fosfonobutanowego (L-AP4), selektywnego agonisty metabotropowych receptorów glutaminianu. Wyodrębniono czyste diastereomery fosforylocyklopropanu, przeprowadzono ich desulfurację i redukcję funkcji estrowej do hydroksylowej, zgodnie z wcześniej opracowaną metodą. W wyniku utleniania głównego diastereomeru (1R,2S) za pomocą PCC w CH_2Cl_2 w temp. pokojowej otrzymano optycznie czysty odpowiedni aldehyd 2-fosfonocyklopropylowy. Aldehyd ten poddano reakcji Streckera polegającej na kondensacji z R-(-)- α -fenyloglicynolem, a następnie addycji do otrzymanej iminy cyjanku trimetylosililowego. W wyniku reakcji otrzymano izomer (2S,1'S,2'R) aminonitrylu z niewielką domieszką (20%) izomeru (2R,1'S,2'R), który został oddzielony podczas oczyszczania chromatograficznego. Główny izomer aminonitrylu został poddany odblokowaniu funkcji aminowej za pomocą $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ i hydrolizie (6N HCl) w celu otrzymania (2R,1'S,2'R) fosfono-cyklopropyloglicyny. Główny wysiłek badawczy został skoncentrowany na badaniach związanych z nowym ylidem sulfoniowym, w którym stereogeniczne centrum związane jest z ylidowym atomem węgla, ze względu na wysoką stereoselektywność reakcji zachodzących z jego udziałem. Poza wcześniej opracowanymi syntezami enancjomerycznie czystych mono-podstawionych epoksydów i azyrydyn jego użyteczność została zademonstrowana w reakcji asymetrycznego cyklopropanowania. Optymalizacja warunków reakcji cyklopropanowania (1-etylokarboksy)-winylofosfonianu dietylowego umożliwiła uzyskanie pełnej stereoselekcji facjalnej, gdy reakcja prowadzona była w acetonitrylu w temperaturze $-5-0^\circ$. W reakcji akrylanu etylowego z ylidem (S)-p-tolilosufinyłometylo dimetylosulfoniowym zsyntetyzowano optycznie czysty sulfotlenek (2-karboetoksy)cyklopropylowo p-tolilowy w sposób wydajny i w pełni stereoselektywny. Funkcja karboestrowa została przekształcona w metylenohydroksylową i zabezpieczona przez tosyłowanie prowadząc w ten sposób do zaawansowanego prekursora hypoglicyny A.

2. Grant MNiSW nr 3 T09A 166 27 pt.: „Biokatalityczne syntezy nowych, preparatywnie użytecznych, chiralnych związków heteroorganicznych”

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

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

Kontynuując badania nad zastosowaniem nitrylaz do przekształceń nitryli heteroorganicznych zbadano reakcję desymetryzacji prochiralnego tlenku bis(cyjanometylo)fenylofosfiny. Otrzymano dwa z pięciu możliwych produktów - chiralne: cyjanometylofenylofosfinyloacetamid i kwas cyjanometylofenylofosfinylooctowy w formie enancjomerycznie wzbogaconej. Nadmiar enancjomeryczny produktów zależał od rodzaju użytej nitrylasy i wahał się od 15 do 99%. Podobnie jak poprzednio, zaobserwowano, że oba produkty chiralne tworzące się w jednej reakcji miały w niektórych przypadkach tę samą, a w innych przeciwną absolutną konfigurację. W celu wyjaśnienia obserwowanej stereochemii reakcji i określenia mechanizmu tworzenia chiralnych produktów powstających w obu przykładach (tj. opisanej w ubiegłym roku desymetryzacji prochiralnego sulfotlenku bis-(cyjanometylowego) oraz przedstawionej powyżej reakcji), zbadano reakcję kinetycznego rozdziału racemicznego sulfotlenku cyjanometylo p-tolilowego na drodze jego hydrolizy w obecności tych samych co poprzednio nitrylaz. Stwierdzono, że w wyniku reakcji tworzą się odpowiedni amid i kwas, powstające z różną stereochemią i w różnych proporcjach w zależności od użytej nitrylasy. Wykazano, że zewnętrznie dodany amid nie ulega hydrolizie do kwasu, co silnie sugeruje, że oba produkty muszą powstawać w reakcjach przebiegających równolegle. Udowodniono również, że absolutna konfiguracja substratu wywiera poważny wpływ na proporcję produktów, co może wynikać z faktu, że każda z reakcji równoległych wykorzystuje inne "kieszenie" centrum aktywnego enzymu lub też z różnego wiązania grup funkcyjnych substratu przez aminokwasy centrum aktywnego za pomocą wiązań wodorowych. Zaproponowano mechanizm reakcji. Wyniki zostały opublikowane.

3. Grant MNiSW nr 3 T09A 158 29 pt.: „Nowe ligandy fosforo-azotowe - synteza i wykorzystanie w reakcjach katalitycznych”

(Kierownik grantu: dr Maria Zabłocka)

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

Kontynuowano badania nad zastosowaniem dwuzębnych β -iminofosfinowych(1) ligandów w formie enancjomerycznie czystej. Otrzymano szereg rutenowych katalizatorów [RuCl(η^6 - arene)(κ^2 - P,N-1)][SbF₆], arene = C₆H₆, p-cymen, 1,3,5-C₆H₃Me₃, C₆Me₆), z ilościowymi wydajnościami chemicznymi a także 100% diastereo selektywnością. Ich własności katalityczne testowane były w asymetrycznej reakcji Dielsa-Aldera (akroleiny z cyklopentadienem). Jakkolwiek wydajność chemiczna procesu była praktycznie ilościowa, to nie udało się osiągnąć dobrych wydajności optycznych.

Prowadzono także badania nad syntezą nowych katalizatorów fosforowo-azotowych. Otrzymano rutenowe i rodowe kompleksy tris(1,2-dimetylohydrazyno) difosfiny. Struktury większości z nich zostały potwierdzone analizą rentgenograficzną. Aktywność katalityczna kompleksów była testowana w reakcji Kharascha. Reakcje te badano zarówno w rozpuszczalnikach organicznych jak i wodzie.

4. Grant MNiSW nr 3 T09A 083 29 pt.: „Związki fosforoorganiczne - prekursorzy wybranych połączeń heterocyklicznych o zdefiniowanej stereochemii”

(Kierownik grantu: dr Ewa Krawczyk-Sójka)

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

Kontynuując realizację projektu wykorzystano aromatyczne cykliczne, optycznie czynne α -hydroksyketony (pochodne benzosuberonu i indanonu), do syntezy optycznie czynnych tricyklicznych nienasyconych laktonów, stosując wewnątrzcząsteczkową reakcję HWE. Opracowano enancjoselektywną syntezę: tricyklicznego nienasyconego laktonu, pochodnej tetralonu oraz α -hydroksychromanonu – związków modelowych do syntezy produktów naturalnych: heritolu oraz eucomoli z klasy homoizoflawonów.

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

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

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

W ramach badań zmierzających do opracowania nowych asymetrycznych syntez kwasów aminofosfonowych, przeprowadzono wstępne badania nad asymetryczną syntezą trifluorometylofosfonoalaniny przeprowadzono reakcje redukcji trifluorometanoiminofosforanów O,O-dietylo i dimetylowego oraz ich adduktów z różnymi alkoholami za pomocą katecholoboranu oraz (+)-(R) i (-)-(S) 2-metylo-CBS-oksazaborolidonu, uzyskując odpowiednie α -aminofosfoniany o nadmiarach enancjomerycznych rzędu 65-86%.

Niezależnie od opracowywanej w ubiegłym roku asymetrycznej syntezy fosfoemieraminy, obejmującej w kluczowym etapie wysoce diastereo selektywną addycję fosfonianowego α -karboanionu do enancjomerycznie czystej odpowiedniej sulfiniminy, podjęto syntezę tego związku, wychodząc z estru metylowego N-(tert-butoksykarbonylo)-L-seryny. Ester ten przeprowadzono w odpowiednią pochodną izopropylidenową (O,N-ketal) i poddano redukcji do aldehydu, który dalej zredukowano do alkoholu. Dalsze reakcje zmierzające do syntezy pożądanego produktu są w toku.

W roku sprawozdawczym otrzymano enancjomerycznie czyste fitoprostany B1 typu I według metodologii opracowanej w ubiegłym roku. Istotnym elementem w tym przypadku była synteza enancjomerycznie czystych α -hydroksyaldehydów, które otrzymano z D-mannitolu.

Rozpoczęto opracowanie syntezy fitoprostanu B1 Typ II. Otrzymano 2-etylo-3-(dimetoksyfosforylometylo)cyclopentenon i zaawansowano prace zmierzające do syntezy enancjomerycznie czystych 9-hydrokso-10-oksodekanonianów metylowych.

Rezultaty badań były prezentowane jako fragmenty dwóch referatów plenarnych na Międzynarodowej Konferencji Chemii Fosforu w Chinach i na Zjeździe Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Toruniu.

6. Grant MNiSW nr PBZ-KBN-126/T09/02 (zamawiany) 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 hab. Józef Drabowicz)

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

Kontynuowano eksperymenty optymalizujące otrzymywanie diastereomerycznie czystych amidosiarczyń, amidofenylfosfonianów i amidofenylotiofosfonianów pochodnych diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-fenylloetylo)]benzyl-2-naftolu. Przeprowadzono kilka eksperymentów utlenienia

diastereomerycznie czystego amidofenylofosfonianu do odpowiedniego analogu tlenowego. Okazało się, że jedynie reakcja z jodozobenzenem pozwoliła na izolację diastereomerycznie czystego amidofenylofosfonianu, dla którego oznaczono absolutną konfigurację wokół stereogenicznego atomu fosforu metodą rentgenograficzną. W przeciwieństwie do wyjściowego tioamidu, otrzymany amidofenylofosfonian odznacza się bardzo ograniczoną trwałością chemiczną. Z tego powodu podjęte próby syntezy optycznie czynnego tlenku n-butylo-fenylofosfiny (prowadzone bez izolowania związków pośrednich) poprzez potraktowanie wyjściowego, diastereoizomerycznego amidofosfinu kolejno jodkiem metylomagnezowym i n-butylofitylenem zakończyły się niepowodzeniem. Dla wyizolowanych czystych diastereoizomerów tioamidu i amidu zmierzono widma dichroizmu kołowego (CD). Wykonane wstępne próby syntezy optycznie czynnego 1-[α -N-tert-butylosulfinylo]benzylo-2-naftolu w reakcji odpowiedniego N-alkilidenosulfonamidu z 2-naftolem nie dały oczekiwanych produktów. Wykonane eksperymenty mające na celu syntezę 1-[α -N-tert-butylofenylofosfinylo]benzylo-2-naftolu w reakcji t-butylofenylofosfinamidu z benzaldehydem i 2-naftolem wykazały tworzenie się spodziewanego produktu. Dotychczasowe próby jego izolacji nie dały jednak pozytywnych wyników. Podobnie niepowodzeniem zakończyły się próby syntezy diastereomerów 1-[α -(N-1-{ α -pirydylo)etylo]benzylo-2-naftolu zarówno w trójskładnikowej reakcji 2-naftolu z benzaldehydem i 1-(α -pirydylo)etyloaminą, jak i w reakcji 2-naftolu z otrzymaną niezależnie N-1-{ α -pirydylo)etylobenzaliminą. Kontynuując badania metodologiczne nad wykorzystaniem technik spektroskopowych w badaniach strukturalnych oznaczono absolutną konfigurację na sulfinylowym atomie siarki w sulfotlenku fenylowo perdeuterofenylowym metodą wibracyjnego dichroizmu kołowego.

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

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

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

Zbadano stereochemię reakcji utleniania enancjomerycznie czystego (+)-(R)-siarczku fenylometylopropylofosfiny za pomocą wody utlenionej w obecności chloroperoksydazy z *Caldariomyces fumago* w buforze cytrynianowym. Stwierdzono, że reakcja przebiega z retencją konfiguracji na atomie fosforu, ale powstający fosfinotlenek ma czystość enancjomeryczną tylko 20%. Niską stereoselektywność tej reakcji tłumaczy się konkurencyjną reakcją utleniania przebiegającą bez udziału enzymu i prowadzącą do produktu o przeciwnej konfiguracji absolutnej.

Zsyntetyzowany uprzednio prochiralny sulfotlenek bis(2-hydroksymetylofenylo) poddano enzymatycznej desymetryzacji na drodze jego acetylowania za pomocą octanu winylu w obecności szeregu lipaz. Uzyskano odpowiednią monoacetylową pochodną z maksymalną wydajnością 93% i o nadmiarze enancjomerycznym 98%. Przy użyciu rentgenografii strukturalnej określono absolutną konfigurację na sulfinylowym atomie siarki jako (+)-(R). Próby zastosowania tej pochodnej jako chiralnego prekursora w syntezie optycznie czynnego spirofosforanu nie powiodły się, mimo stosowania różnych katalizatorów i warunków reakcji. W związku z tym poddano ją reakcji z chlorkiem p-toluenosulfonylowym, a następnie kolejno z (-)- α -fenyloetyloaminą i metanolem, uzyskując optycznie czynny sulfotlenek 2-hydroksymetylofenylo 2'- α -fenyloetyloaminometylofenylo, który zostanie zbadany jako trójzębny katalizator chiralny w reakcjach addycji.

Synteza analogicznego tlenku bis(2-hydroksymetylofenylo)fenylofosfiny okazała się bardziej skomplikowana. Uzyskana w wyniku reakcji dichlorofenylofosfiny z bromkiem 2-O-THP-metylofenylo-magnezowym odpowiednia fosfina została utleniona do odpowiedniego tlenku, z którego następnie usunięto grupy ochronne w warunkach kwasowych. Pożądany produkt otrzymano jednak z niską wydajnością z uwagi na zachodzącą samorzutnie cyklizację do odpowiedniego spirofosforanu. Uzyskany tlenek bis(2-hydroksymetylofenylo)fenylofosfiny poddano próbie enzymatycznej desymetryzacji na drodze podobnej do opisanej powyżej. Okazało się jednak, że głównym produktem tej reakcji był znowu spirofosforan, a oczekiwanej monoacetylowej pochodnej nie udało się wyodrębnić. Niespodziewanie, pochodną tę udało się otrzymać w wyniku reakcji spirofosforanu z octanem winylu w obecności lipazy z *Candida antarctica* w chloroformie wysyconym buforem o pH 7,2. Otrzymana pochodna jest optycznie czynna, jej nadmiar enancjomeryczny wynosi około 70%. Trwa wyjaśnianie mechanizmu jej tworzenia.

8. Grant MNiSW nr N204 022 32/0620 pt.: „Nieoczekiwane transformacje diarylometanoli i ich zastosowanie w totalnej syntezie nowych związków przeciwwirusowych i materiałów dla elektroniki molekularnej”

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

Grant realizowany od 29 maja 2007 do 28 maja 2010 r.

Rozpoczęto dwa nowe kierunki badań oparte o wykorzystanie oryginalnie opracowanych w LChMiM ZChH reakcji diarylometanoli.

Pierwszy z tych kierunków badań obejmuje totalne syntezy czterech nieznanych grup ligandów, które zostały zaprojektowane w oparciu o racjonalne przesłanki jako nowe związki o działaniu przeciw

wirusowemu zapaleniu wątroby typu C. Należą do nich 8',9'-dinor- oraz 8',9,9'-trinor-2,7'cyklo-8,7'-neolign-8-en-7-ony; 8',9'-dinor-2,7'cyklo-8,7'-neolignan-7-ony i 8',9'-dinor-2,2'cyklo-8,7'-neolignan-7-ony. W każdej z grup zaprojektowano przynajmniej jedno połączenie i zapoczątkowano totalną syntezę każdego z nich wychodząc z odpowiedniego związku aromatycznego.

Drugi z kierunków badań obejmuje zakresem chemię materiałową, a w jej obrębie syntezę nowych skondensowanych połączeń poliaromatycznych i heteropoliaromatycznych dla potrzeb cienkowarstwowej elektroniki molekularnej, opartą o nieoczekiwaną transformację diarylometanoli w środowisku kwasowym. Zsyntezowano pochodne diarylometanoli zawierające reszty tetracenu, fenantrenu, pirydyny i indolu, a w przypadku dwóch ostatnich połączeń otrzymano w wyniku tej transformacji odpowiednie skondensowane węglowodory heteropoliaromatyczne zawierające atom azotu.

9. Grant MNiSW 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.

Opracowano metodę wykorzystania soli triazynyliowych do aktywacji diastereomerycznie czystych kwasów nukleozydo 3'-O-metanotio- i metanoselenofosfonowych, wykazano stereospecyficzność ich reakcji z chlorkiem triazynyliowym i potwierdzono strukturę otrzymanych aktywnych estrów oraz zbadano ich reakcje z odczynnikami nukleofilowymi.

10. Grant MNiSW nr 3 T09A 059 28 pt. „Reakcja kondensacji 2-nukleozydo-2-tio(seleno, okso)-1,3,2-oksatiafosfolanów 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.

Wykazano, iż nukleozydo-5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolany) reagują z O,O-dimetylo-H-tiofosfonianem tworząc P1-,O,O-dimetylo-P2-(5'-O-nukleozydo)-ditiophosforany. Jedną z grup metyloowych usunięto selektywnie działaniem t-butyloaminy. Zaobserwowano, iż sygnały rezonansowe w widmach ³¹P NMR dla P1,P2-diestrów, mimo różnego charakteru grup alkilowych, nie wykazują stałej sprzężenia P-P. Dokonano potwierdzenia tego wyniku poprzez porównanie widm ³¹P NMR związków modelowych, otrzymanych według metod opisanych w literaturze.

Otrzymane po raz pierwszy inne związki typu tri-, di- i mono-estów kwasów tiorfosforowego i ditiophosforowego zostały poddane zarówno próbom krystalizacji (współpraca z Prof. M. Wieczorkiem), jak i badaniom biologicznym. Przeprowadzono próby enzymatycznej fosforylacji reszty hypofosforanowej. Wykazano, że kinaza pirogronianowa (PK) jest enzymem zasado- i stereo-specyficznym w stosunku do α-tio-hypofosforanów rybonukleozydów. Najwyższą wydajność fosforylacji uzyskano dla nukleotydu adeniny, przy czym fosforylacji ulegał tylko jeden P-diastereoizomer (o większej mobilności chromatograficznej RP-HPLC).

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

(Kierownik grantu: dr Piotr Guga)

Grant realizowany od 05 kwietnia 2004 do 04 kwietnia 2007 r.

W wyniku wykonanego wstępnego modelowania molekularnego, z wykorzystaniem bazy nukleotydu programy HyperChem, stwierdzono, że postulowany mechanizm stabilizujący w trypleksie równoległym oddziaływania po stronie Hoogsteena, w którym ma miejsce mostek wodny spinający atom tlenu grupy karbonylowej (w pozycji 2 uracylu i cytozyny w niciach RNA) i atom siarki w internukleotydu wiązaniu tiorfosforanowym o konfiguracji RP, może być prawdopodobny. Odległość pomiędzy tymi atomami wynosi bowiem ok. 3,7 Å dla konfiguracji absolutnej RP i 5,8 Å dla konfiguracji SP. Co więcej, analiza modeli wykazała, iż może występować podwójny mostek wodny, t.j. taki, gdzie atomy siarki i tlenu karbonylowego są akceptorami dla dwóch cząsteczek wody. Cząsteczki optymalizowano metodą mechaniki molekularnej BIO+(CHARMM). Znaleziona odległość 3,7 Å pomiędzy atomem siarki wiązania internukleotydu i atomem tlenu w pozycji 2 pirymidyny jest w dobrej zgodności z odległością 3,64 Å znaną dla modelu tiorfosforan dimetylowy-formaldehid połączonych dwiema cząsteczkami wody, optymalizowanego metodą DFT. Odpowiednie obliczenia (dla fazy gazowej) zostały wykonane z użyciem programu Gaussian 03 na poziomie teorii B3LYP/6-31+G(d). Minimum energii potencjalnej określono przez analizę częstości. Modelowanie będzie kontynuowane, ponieważ dostępne w tej chwili zestawy parametrów przyjmują, iż atom

siarki jest słabszym akceptorem wiązania wodorowego niż atom tlenu i konieczne jest opracowanie nowego zestawu parametrów opisującego atom siarki w sposób bardziej zgodny z obserwacjami i z postulowanym mechanizmem stabilizacji trypleksu i dupleksu równoległego.

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

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

Grant realizowany od 11 września 2003; zakończony 10 września 2007 r.

Przeprowadzono syntezę 2',3'-mannozydowych koniugatów rybonukleozydów (adenozyna, cytydyna), oraz modyfikowanych nukleozydów o działaniu przeciwwirusowym i/lub przeciwnowotworowym (5-jodo-2'-deoksyurydyna, 5-fluoro-2'-deoksyurydyna, 2',2'-difluorodeoksytydyna, 1-β-D-arabinofuranozylocytozyna). Wykonano syntezę 12 koniugatów naturalnych 2'-deoksynukleozydów (tymidyny, cytydyny, guanozyny i adenozyne) z α-CH₃-mannopiranozydem związanym poprzez wiązania fosforanowe, tiofosforanowe i ditiofosforanowe. Badania właściwości przeciwnowotworowych oraz przeciwwirusowych otrzymanych koniugatów są prowadzone w laboratorium kierowanym przez prof. Jana Balzarinię w Dept. Microbiol. Immun., Rega Institute, Leuven, Belgia.

Metodą siRNA przeprowadzono eksperymenty inhibicji biosyntezy białka BACE1. Wykazano, że 5'-mannozylowany sensowy oligodeoksyrybonukleotyd 5'-GAA TCA GAC AAG TTC TTC ATC, w heterodimerskim dupleksie siRNA z komplementarnym antysensowym oligorybonukleotydem skierowanym przeciwko mRNA białka BACE1, obniża ekspresję plazmidu BACE-GFP o 74%, podczas gdy niemodyfikowany heterodimerski dupleks siRNA powoduje w tych samych warunkach inhibicję na poziomie 65%.

Zsyntetyzowano 3'-O-amidofosforynową pochodną 8-tiofeno-2'-deoksyadenozyny o właściwościach fluorescencyjnych, która zostanie wykorzystana jako monomer do syntezy mannozylowanych oligonukleotydów.

13. Grant MNiSW N204 075 32/2063 pt.: „Nowa klasa nukleozydowych przeciwnowotworowych proleków: synteza i właściwości fizykochemiczne”

(kierownik grantu dr R. Kaczmarek)

Grant realizowany od 15 marca 2007 do 14 marca 2010 r.

Zsyntezowano koniugaty N-fosforylowanych karboksamidów aminokwasów z nukleozydami o działaniu przeciwnowotworowym, takimi jak gemcytabina i deoksyzebularyna. W pierwszym etapie grupę α-aminową karboksamidów aminokwasów chroniono grupą trytylową. Otrzymane N-2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowe pochodne N-trytyloalanylokarboksamidów, N-trytylofenyloalanyloamidów i N-trytyloprolinamidów kondensowano z odpowiednio blokowaną gemcytabiną i deoksyzebularyną. Powstałe tiofosforanowe koniugaty, przeprowadzone w pożądane pochodne fosforanowe za pomocą jodoksybenzenu, okazały się być niestabilne w warunkach usuwania ochronnej grupy trytylowej (kwas trifluorooctowy). Dlatego, jako grupę chroniącą funkcję α-aminową karboksamidów aminokwasów wprowadzono ugrupowanie acylowe i następnie otrzymano odpowiednie pochodne N-2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowe.

14. Grant MNiSW 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.

W warunkach klinicznych pobrano tkanki od łącznie 109 pacjentów (pacjenci kontrolni i pacjenci z rodzinnym obciążeniem rakiem). Badania biopłatów prowadzono metodą real time RT-PCR. Wykazano zbieżność obecnych wyników z wynikami otrzymanymi we wczesnym etapie realizacji projektu (dane dla 21 pacjentów z ilościowej analizy metodą RT-PCR opublikowane w World J. Gastroenterol. 2005), według których poziom ekspresji genu FHIT ulega znamiennemu obniżeniu w grupie pacjentów z rodzinnym obciążeniem rakiem w porównaniu do grupy kontrolnej. Infekcja *H. pylori* wpływa także na obniżenie ekspresji genu FHIT i to zarówno w grupie kontrolnej, jak i w grupie badanej. Ponadto, dla reprezentatywnej ilości biopłatów (z 55 pacjentów) przeprowadzono analizę ekspresji genów *cagA* i *vacA* (alleli *s1/s2* i *m1/m2*) za pomocą multiplexowej reakcji PCR. Wykazano, że w biopłatach zainfekowanych szczepami *H. pylori*, produkującymi toksynę CagA, obserwuje się obniżony poziom ekspresji genu FHIT.

Monitorowano poziom ekspresji genu SSTR3 (receptora somatostatyny typu 3) i stwierdzono, że infekcja *H. pylori* wpływa na obniżenie jego ekspresji w obydwu grupach w biopłatach pobranych z antrum.

Na dużej grupie pacjentów wykazano, że poziom ekspresji genu SSTR3 jest obniżony w grupie z rodzinnym obciążeniem rakiem w porównaniu z grupą kontrolną, niezależnie od badanej części żołądka. Wykazano także, że ekspresja genu SSTR3 jest obniżona we wszystkich biopsjach zainfekowanych *H. pylori*, bez względu na cytotoksyczność bakterii.

Wykorzystując frakcje białkowe izolowane z biopsji pacjentów z dyspepsją zaprojektowano badania mające na celu ustalenie wpływu infekcji *H. pylori* na poziom greliny, niedawno odkrytego (1999 r.) hormonu regulującego łaknienie. Celem badań jest ustalenie, czy zakażenie bakterią wpływa na poziom tego hormonu i dodatkowo, jak jego ekspresja uzależniona jest od cytotoksyczności bakterii. Biopsy błony śluzowej żołądka pobrano od 32 pacjentów i oznaczono poziom białka za pomocą techniki ELISA wystandaryzowanej na syntetycznym hormonie. Stwierdzono, że poziom greliny u kobiet jest znacząco wyższy niż u mężczyzn. Poziom greliny wzrasta u pacjentów zainfekowanych *H. pylori*.

15. Grant MNiSW 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.

W celu uzyskania ekspresji egzogenego białka Fhit w różnych ludzkich liniach komórkowych przeklonowano gen białka Fhit z plazmidu pSGA02 do plazmidu pIRES2-DsRed-Express. Następnie wykonana została optymalizacja wnikania plazmidów pIRES2-DsRed i pIRES2-DsRed-Fhit do komórek linii A549 [zastosowane nośniki: Lipofectamine 2000 (Invitrogen), FuGene (Roche), Metafectene, Metafectene PRO, DharmaFECT 1, DharmaFECT DUO]. Stwierdzono, iż najbardziej efektywnym odczynnikiem do transfekcji obu plazmidów, a jednocześnie najmniej cytotoksycznym jest FuGene. W celu ustalenia warunków transfekcji niehydrolizowalnego inhibitora JB419, jak również jego prawdopodobnej lokalizacji wewnątrzkomórkowej w różnych ludzkich liniach komórkowych zsyntezowano jego fluorescencyjny analog JB419-fluoresceina. Związek ten, jak również hydrolizowalny AppBODIPY został wykorzystany do optymalizacji warunków transfekcji do komórek linii nowotworowych A549 i HeLa oraz do komórek prawidłowych HUVEC. Za pomocą testu MTT wykonano badanie przeżywalności i cytotoksyczności komórek HUVEC w obecności inhibitora JB 419. Stwierdzono brak cytotoksyczności JB419 w badanym zakresie stężeń.

16. Grant MNiSW 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.

Kontynuowano badania właściwości termicznych stereokompleksów w skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Potwierdzono trwałość termiczną jedynie stereokompleksów zbudowanych z gwiazdzistych l-PLA i d-PLA o odpowiedniej liczbie ramion (13, 24 jak i 32), które dzięki wielkiej liczbie słabych wiązań wodorowych działających kooperatywnie powodują trwałość tych stereokompleksów w stopie. Opublikowano pracę podsumowującą powyższe badania (Polimery) oraz przygotowano komunikat na Międzynarodową konferencję polimerową EPF 2007 w Portoroz (Słowenia). Napisano obszerny (30 stronicowy) komentarz do publikacji stanowiących rozprawę habilitacyjną kierownika projektu badawczego, w której publikacje realizowane w ramach niniejszego projektu stanowią większość. Kierownik projektu (Tadeusz Biela) uzyskał stopień naukowy doktora habilitowanego w dniu 26 października 2007 r.

17. Grant MNiSW 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.

Celem prowadzonego obecnie fragmentu pracy jest synteza kompozytów poli(laktydu) z hydroksyapatytem (HA), w których nanocząstki HA związane są chemicznie (wiązaniami jonowymi) z polimerem.

Proponowany zakres pracy:

- synteza nanocząstek HA
- otrzymywanie hybryd HA-poli(L-laktyd) oraz HA-poli(D-laktyd)
- otrzymywanie stereokompleksów z poli(laktydów) zawierających HA
- zbadanie właściwości otrzymanych produktów

Nanocząstki HA otrzymano w reakcji kwasu fosforowego z wodorotlenkiem wapnia według metody opisanej w literaturze. Wielkość cząstek (20x100 nm) ustalono na podstawie zdjęć SEM.

Hybrydy HA-poli(laktyd) otrzymywano w dwuetapowym procesie. W etapie I prowadzono polikondensację kwasu mlekowego w obecności HA, otrzymując cząstki HA z przyłączonymi krótkimi łańcuchami poli(laktydu). Natomiast w etapie II polimeryzowano laktyd wobec oktanianu cynawego, stosując HA modyfikowany w etapie I jako przENOŚNIK.

Obecność poli(laktydu) związanego z HA w etapie I ustalono na podstawie widm ^{31}P SS NMR oraz TGA produktu, z którego usunięto poli(laktyd) niezwiązany z HA (produkt przemywano chlorkiem metylenu do negatywnej odpowiedzi w SEC na obecność poli(laktydu)).

W widmie ^{31}P SS NMR hybrydy HA-poli(laktyd), w porównaniu z widmem HA (singlet), występują dodatkowe sygnały świadczące o obecności atomów fosforu znajdujących się w różnym otoczeniu chemicznym, co sugeruje, że związane są z poli(laktydem). Metodą TGA ustalono, że zawartość fazy organicznej w hybrydzie wynosi ok. 34%.

18. Grant MNiSW 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.

W pierwszym etapie realizacji grantu, zbadano polimeryzację związków modelowych - trzech cyklicznych 5-cio członowych eterów: 2-hydroksymetylotetrahydrofuranu, 3-hydroksytetrahydrofuranu i 3,4-dihydroksytetrahydrofuranu. Stwierdzono, że polimeryzacja zachodzi z jednoczesną eliminacją cząsteczek wody z udziałem grup hydroksylowych.

W kolejnym etapie pracy rozszerzono zakres badanych monomerów o grupę cyklicznych estrów podstawionych grupami hydroksylowymi. Przeprowadzono szereg polimeryzacji 5-członowego α -hydroxy- γ -butyrolactonu (BL-OH) stosując kilka różnych katalizatorów kwasowych, zarówno kwasów protonowych jak i kwasów Lewisa ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, SnCl_4 , $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Sc}$). We wszystkich przypadkach obserwowano (stosując głównie jako metodę analityczną metodę spektrometrii masowej MALDI TOF) udział reakcji odwodnienia w procesie tworzenia makrocząsteczek (podobnie jak w polimeryzacji cyklicznych eterów zawierających grupy hydroksylowe). W przypadku polimeryzacji BL-OH stwierdzono, że reakcja odwodnienia zachodzi z udziałem zarówno dwóch grup $-\text{OH}$ (na drodze kondensacji) jak i z udziałem jednej grupy $-\text{OH}$ prowadząc do powstania wiązań podwójnych. Udział reakcji kondensacji potwierdzono wykonując niezależnie polimeryzacje analogicznego monomeru postawionego w pozycji β dwoma grupami metylowymi, tzn. dihydro-3-hydroksy-4,4-dimetylo-2(3H)-furanonu (diMeBL-OH), monomeru w przypadku, którego niemożliwa jest reakcja dehydratacji prowadząca do powstania wiązań podwójnych. Całkowity udział reakcji odwodnienia w polimeryzacji BL-OH zależał od rodzaju użytego katalizatora – najmniejszy udział dehydratacji obserwowano w przypadku polimeru otrzymanego w obecności triflatanu skandu. Cechą polimeryzacji BL-OH wyróżniającą ten monomer od wcześniej badanej grupy pochodnych tetrahydrofuranu jest stwierdzenie możliwości jego polimeryzacji całkowicie bez udziału reakcji odwodnienia. Produkt składający się z makrocząsteczek będących wielokrotnością jednostki monomerycznej otrzymano wielokrotnie w wyniku spontanicznej polimeryzacji przebiegającej podczas destylacji próżniowej BL-OH.

Wyniki badań związanych z realizacją grantu w minionym roku zostały opisane w publikacji pt. „Cationic oligomerization of α -hydroxy- γ -butyrolactone”, która została wysłana do druku do redakcji miesięcznika „Polimery”.

19. Grant MNiSW N205 031 32/1882 (habilitacyjny) pt.: „Synteza i charakterystyka polimerów gwiaździstych o rdzeniu zbudowanym ze związków diepoksydowych”

(Kierownik grantu dr Grzegorz Łapienis)

grant realizowany od 19 marca 2007 do 18 marca 2009 r.

Badano wpływ różnych warunków na powstawanie polimerów gwiaździstych dla układu MPEG (prekursor ramion) i diepoksyd (związek tworzący rdzeń). Jako diepoksydy używano: eter diglicydowy glikolu etylenowego (DGEG) i neopentylowego (DGNG). Stosowano MPEG o $M_n = 296 \div 2000$ i różne stosunki [diepoksyd]/[MPEG]. Wyznaczono linię demarkacyjną, która określa warunki powstawania rozpuszczalnych polimerów gwiaździstych (poniżej linii) oraz nierozpuszczalnych produktów (żeli?) – powyżej linii. Z przeprowadzonych badań wynika, że liczba ramion w otrzymanych polimerach maleje wraz ze wzrostem długości prekursora. Polimery gwiaździste otrzymane z MPEG 2000 miały ~10 ramion, podczas gdy liczba

ramion dla MPEG 550 wynosiła ~80. Wzrost stosunku [diepoksyd]/[MPEG] powoduje znaczny wzrost mas molowych powstających polimerów. W przypadku MPEG 2000 wzrost stosunku [diepoksyd]/[MPEG] z 1,02 do 2,39 powoduje wzrost M_n z 20 600 do 71 500. Natomiast wpływ temperatury na M_n jest nieznaczny. Dla MPEG 550 i stosunku [DGEG]/[MPEG] $\approx 0,80$ zmniejszenie temperatury z 70 do 50 °C powoduje jedynie nieznaczny wzrost M_n z 12 900 do 18 700. Postęp reakcji badano za pomocą widm ^1H NMR oraz metodą SEC.

Przeprowadzono również pierwsze próby syntezy z zastosowaniem polimeryzacji anionowej polimerów gwiaździstych o ramionach polistyrenowych ($M_n = 4700$) i rdzeniu zbudowanym z eteru diglicydowego glikolu neopentylowego (DGNG). Synteza ta stanowi rozszerzenie dotychczasowej metody syntezy polimerów gwiaździstych, w której jako prekursor ramion może być użyty dowolny liniowy polimer zakończony grupą hydroksylową.

20. 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.

Badano stabilność koloidalnego złota za pomocą badań mechanizmów wymiany ligandów z powierzchnią NCz Au. Zastosowano ω -modyfikowane pirenem disulfidy oraz dwufunkcyjny ligand 1,8-diaminooktan. Ich adsorpcję do złota, wiążącą się z wymianą pierwotnego ligandu pokrywającego nanocząstki, śledzono odpowiednio metodą fluorescencji oraz absorpcji UV-Vis. Okazuje się, że wymiana ligandów zachodzi szybko, w czasie kilkudziesięciu minut. Dynamika tego zjawiska odzwierciedla się we wzroście fluorescencji monomerowej pirenu będącej wynikiem zerwania wiązania disiarczkowego na powierzchni złota. Z kolei wzrost intensywności pasma plazmonowego jest spowodowany indukowaną 1,8-diaminooktanem agregacją NCz złota w krótkie, kilkucząsteczkowe łańcuszki.

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

(Kierownik grantu: dr Zbigniew Bartczak)

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

Zbadano przebieg deformacji stopów UHMWPE przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia próbek o różnej strukturze i morfologii wyjściowej (przed stopieniem), np. zawierających grube kryształy o wysokiej temperaturze topnienia, powstałe podczas procesu polimeryzacji lub konwencjonalne, cieńsze kryształy ze sfałdowaniem łańcucha, powstające podczas krystalizacji ze stopu a także próbek sieciowanych radiacyjnie. Stwierdzono niezwykle silną zależność odpowiedzi mechanicznej stopu od wyjściowej struktury materiału, utrzymującą się w dość szerokim zakresie temperatury powyżej temperatury topnienia fazy krystalicznej. Różnice w odpowiedzi mechanicznej wynikają z istotnych różnic topologii łańcuchów w stopionych próbkach o różnej strukturze początkowej.

Badano również przebieg deformacji liniowego polietylenu w zależności od stopnia usieciowania fazy amorficznej (węzły stałe sieci molekularnej) i porównywano z odkształceniem próbek nieusieciowanych (sieć molekularna złożona głównie z węzłów nietrwałych, typu splątania łańcuchów). Stwierdzono istotny wpływ gęstości węzłów sieci oraz ich charakteru na odpowiedź mechaniczną fazy amorficznej w badanych próbkach PE.

22. 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.

Przeprowadzono badania krystalizacji wtrąceń polietylenu HDPE rozproszonych w matrycy aPS pod ciśnieniem 480 MPa. Otrzymane wyniki pokazały, że we wtrąceniach o rozmiarze mniejszym niż 800 nm praktycznie nie tworzy się ze stanu stopionego faza pseudo-heksagonalna. Wtrącenia te w zasadzie nie zawierały zanieczyszczeń zdolnych do zarodkowania odmiany rombowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Faza pseudo-heksagonalna tworzyła się natomiast w układach, w którym wtrącenia miały rozmiar sięgający ok. 3 μm oraz 7 μm i gdzie cząstki w przeważającej części zawierały zanieczyszczenia zarodkujące krystalizację odmiany rombowej pod ciśnieniem atmosferycznym. Gdy najpierw zwiększano ciśnienie, a potem temperaturę, to kryształy odmiany rombowej zarówno w mniejszych jak i w większych wtrąceniach transformowały do fazy pseudo-heksagonalnej i pogrubiały się w tej fazie. Otrzymane wyniki wskazują, że tworzeniu się fazy pseudo-heksagonalnej sprzyja, a nawet jest konieczne, zarodkowanie heterogeniczne.

Kontynuowano badania zdolności cząstek złota do zarodkowania krystalizacji izotaktycznego polipropylenu (iPP). Cząstki złota wytworzono poprzez napylenie złota na powierzchnię cienkich folii iPP oraz w postaci roztworów koloidalnych, które następnie nakładano na powierzchnie folii iPP lub mieszano z iPP stanie stopionym. Zbadano strukturę próbek z nanocząstkami złota o rozmiarach od 5 do 100 nm, metodą mikroskopii świetlnej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Cząstki te zarodkowały krystalizację badanego polimeru, zwiększając gęstość zarodkowania pierwotnego i zmniejszając rozmiary agregatów polikrystalicznych. Największą aktywnością wykazały się cząstki o najmniejszych rozmiarach. W przypadku cząstek o rozmiarach 5nm nastąpiło znaczne, o 12K, podwyższenie temperatury krystalizacji, badanej metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w czasie ochładzania i wzrost gęstości zarodkowania obserwowany już przy zawartości cząstek 0,001% wag.

Kontynuowano badania zdolności cząstek srebra do zarodkowania krystalizacji iPP. Przeprowadzone badania, struktury i krystalizacji iPP pokazały, że cząstki srebra o rozmiarach około 30, 100 i 200 nm oraz 2-3,5 μ m w kontakcie z iPP zarodkowały krystalizację sferolitów.

23. 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.

Kontynuowano badania krystalizacji i struktury polimerów zarodkowanej nanocząstkami poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) oraz właściwości tych układów. Zbadano krystalizację i strukturę kompozycji izotaktycznego polipropylenu (iPP), poli(tlenku metylenu) (POM), poli(fluorku winylidenu) (PVDF) oraz poliamidu 6 (PA6) z zarodkującymi cząstkami polimerowymi, którymi były cząstki poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) o rozmiarach od 50 do 300 nm, pochodzące z zawiesiny w wodzie stabilizowanej polietoksyetylenowym nonylofenolem. Zbadano kompozycję zawierającą od 0,005 do 0,5% wag. PTFE. Rozmiary sferolitów określano metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz metodą rozpraszania światła pod małymi kątami (SALS), badając próbki chłodzone z szybkością 10K/min. Dodatek 0,005% wag. PTFE do iPP wywołujący podwyższenie temperatury krystalizacji, T_c , o 11-13K wynika ze zwiększenia gęstości zarodkowania o rząd wielkości. Zwiększenie zawartości PTFE do 0,2-0,5% wag, powodujące podwyższenie T_c o kolejne 4-5K, wynika z dalszej intensyfikacji zarodkowania. Jakkolwiek podwyższenie T_c POM wskutek dodania cząstek PTFE było znacznie mniejsze niż w przypadku iPP i wyniosło ok. 3K, to metodami mikroskopowymi zaobserwowano zwiększenie gęstości zarodkowania. O ile dodatek 0,005% wag. PTFE miał znikomy wpływ na krystalizację POM, to podwyższenie zawartości PTFE do 0,05% wag. pociągnęło za sobą zwiększenie liczby sferolitów prawie o rząd wielkości. Zwiększenie zawartości PTFE do 0,2 i 0,5% wag. skutkowało dalszą intensyfikacją zarodkowania; w przypadku zawartości PTFE 0,2-0,5% wag. gęstość zarodkowania w POM podczas ochładzania z szybkością 10K/min zwiększyła się o dwa rzędy wielkości w porównaniu do czystego POM. W miarę zwiększania zawartości PTFE zmniejszało się wydłużenie do zerwania POM i nieco, do kilkunastu procent, zwiększył się moduł sprężystości. Nie nastąpiło pogorszenie udarności. Otrzymane wyniki, oraz wyniki badań w 2006, wskazują, że optymalna zawartość PTFE powinna być na poziomie 0,05% wag, natomiast w przypadku iPP ok. 0,2% wag.

W przypadku PA6 i PVDF podwyższenie T_c było również nieduże, o 3-5K. Metodą SALS pokazano jednak, że dodatek 0,5% wag. PTFE wywołał zwiększenie gęstości zarodkowania sferolitów podczas ochładzania z szybkością 10K/min o rząd wielkości w przypadku PVDF i ok. trzykrotne w przypadku PA6.

Opracowano zgłoszenie patentowe do UP RP nr P-383599, R.Masirek, E.Piórkowska, A.Gałęski, Sposób modyfikacji polimerów lub kompozycji zawierających polimery.

R. Masirek przygotował i obronił rozprawę doktorską: Rola ograniczeń przestrzennych w zarodkowaniu krystalizacji polimerów.

24. 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.

Zakończono badania odkształcenia plastycznego próbek iPP zawierających kryształy fazy β lub γ . Rozpoznano główne mikromechanizmy deformacji plastycznej krystalicznych odmian β i γ iPP. W obu przypadkach stwierdzono znaczący udział poślizgu międzylamelarnego deformacji oraz transformacji fazowych β -mezofaza, β - α , γ -mezofaza i γ - α . Stwierdzono, że podczas deformacji odmiany γ nie zachodzą mechanizmy poślizgu krystalicznego, utrudnione przez unikatową strukturę kryształów tej odmiany, w których łańcuchy tworzą warstwy o niemal prostopadłej względem siebie orientacji łańcuchów. Na podstawie uzyskanych wyników mgr inż. Emil Łęzak napisał i obronił rozprawę doktorską pt. „Mikromechanizmy

odkształcenia plastycznego kryształów beta i gamma izotaktycznego polipropylenu” (obrona odbyła się w czerwcu 2007).

25. Grant rozwojowy MNiSW R08 047 02 pt.: „Wysoko-wytrzymałe polimerowe materiały na rdzenie do lin stalowych i przewodów elektroenergetycznych linii napowietrznych”

(Kierownik grantu: dr Jerzy Morawiec)

Grant realizowany od 16 lutego 2007 do 15 lutego 2010 r.

Zgodnie z harmonogramem projektu w roku 2007 prace przebiegały głównie w kierunku modernizacji i wyposażenia urządzeń do produkcji wysoko-wytrzymałych prętów z tworzyw sztucznych tj.

1. wylączarki – w celu wytworzenia odpowiedniego profilu do walcowania w formie płaskownika (półprodukt). Dokonano przeglądu technicznego wylączarki W 32 TB D=32 mm, L/D=20,

Wylączarkę wyposażono w głowicę do wytwarzania profilu 100x12 mm wraz linią chłodząca oraz urządzeniem odciągowym. Głowicę z urządzeniem chłodzącym wykonano w ZPTS „METALCHEM” w Toruniu, Oddział Zamiejskowy w Jaśle.

2. walcarki – do walcowania wytłoczonego profilu do odpowiedniego stopnia deformacji i rozmiarów.

Walcarkę wyposażono w układ pomiarowy do kontroli siły walcowania i siły odciągu walcowanego materiału firmy SENSTEC, ponadto uzupełniono o urządzenie odciągowe walcowanych prętów.

W celu doboru odpowiednich materiałów polimerowych oraz szczegółowego poznania ich właściwości w stanie wysoko orientowanym dokonano obserwacji i badań odkształcenia w kanale z tłokiem i w walcierce z więzami szeregu polimerów krystalicznych.

W procesie walcowania polimery przetwarzane są poniżej temperatury topnienia krystalitów w przypadku polimerów częściowo krystalicznych lub niewiele ponad temperaturę przejścia szklistego dla polimerów amorficznych. Osiąga się wówczas przy dużych stopniach deformacji wysoką wytrzymałość na rozciąganie, jednakże istnieje tendencja zorientowanych prętów do delaminacji wzdłuż kierunku płynięcia (walcowania).

Na podstawie szeroko kątovej dyfrakcji od płaszczyzn krystalograficznych (002) zorientowanego HDPE widać, że łańcuchy w kryształach PE są w mniejszym stopniu perfekcyjnie zorientowane w kierunku płynięcia i to jest powód mniejszej tendencji walcowanych próbek HDPE do delaminacji, przy dużym stopniu deformacji. Gdy orientacja łańcuchów jest zaburzona przez dodatek sadzy to materiał wykazuje mniejszą zdolność do tworzenia struktur fibrylarnych przy dużych stopniach deformacji i powierzchnia ewentualnej delaminacji nie jest gładka. Przy rozciąganiu do zerwania próbek zawierających sadzę nie zaobserwowano delaminacji i fibrylizacji. Wyniki tych badań prezentowano na konferencji nt. MODYFIKACJA POLIMERÓW, STAN I PERSPEKTYWY W ROKU 2007 w Polanicy Zdrój, 23-26 wrzesień 2007: A. Gałęski, K. Wasilewski, J. Morawiec, „Plastyczna deformacja polimerów krystalicznych za pomocą walcowania z więzami”. W następnej kolejności planowane są szczegółowe badania nad problemem delaminacji zorientowanych struktur polimerowych przy dużych stopniach orientacji i próbach jej zapobiegania.

Nawiązano współpracę z wytwórcą lin stalowych „Drutmet” z siedzibą we Włocławku w celu wykonania liny do dźwigów z rdzeniem polimerowym wyprodukowanym w naszym Zakładzie, zaplanowano wykonanie rdzenia o długości 100 mb. Lina będzie przedmiotem badań wytrzymałościowych i eksploatacyjnych.

26. 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 sposób przyłączania par łańcuchów polimerowych (hydrofilowego poli(tlenku etylenu) i hydrofobowego polilaktydu) do epoksydowych centrów aktywnych na powierzchni krzemionki koloidalnej. Metoda polega na wprowadzeniu grup epoksydowych na powierzchnię cząstek krzemionki w wyniku reakcji z gamma-epoksypropylotrimetoksylianem. Następnie, reakcja żyjących łańcuchów polimeryzującego anionowo tlenku etylenu prowadzi do przyłączenia tego hydrofilowego polimeru do powierzchni krzemionki. W reakcji następuje otwarcie pierścienia epoksydowego i wytworzenie alkoholowanego centrum aktywnego na powierzchni krzemionki. Ostatnim etapem jest polimeryzacja laktydu inicjowana grupami alkoholowymi z powierzchni modyfikowanej krzemionki. Zbadano hydrofilowość powierzchni pokrytych warstwą krzemionki na różnych etapach modyfikacji. Wykazano, że powierzchnia pokryta krzemionką natywną jest hydrofilowa; po przyłączeniu silanu zawierającego grupy propylowe z pierścieniem epoksydowym powierzchnia miki staje się hydrofobowa; przyłączenie łańcuchów poli(tlenku etylenu) czyni ją hydrofilową, która po szczepieniu łańcuchów polilaktydowych staje się hydrofobowa jest dobrze zwilżalna zarówno cieczami hydrofobowymi jak i wodą (adaptacja do otoczenia). Zbadano właściwości mechaniczne rusztowań polilaktydowych od zawartości modyfikowanej krzemionki użytej jako wypełniacz. Wykazano, że materiał ten jest łatwo

zasiedlany przez komórki kościotwórcze, które po zasiedleniu rusztowania zachowują swoje właściwości biologiczne.

27. 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.

Realizacja grantu przebiega zgodnie z harmonogramem. Otrzymano i scharakteryzowano makromonomery poliglicydolu o liczbowo średnich masach molowych w zakresie 2000-6000 mol/g o wąskim rozrzucie mas (M_w/M_n poniżej 1,05). Opracowano metodę hydrolizy grup blokujących grupy metylohydroksylowe – grup etyloetoksylowych - celem otrzymania makromonomerów poliglicydolu. Przeprowadzono wstępne próby otrzymania mikrosfer polimerowych zawierających polistyren oraz z użyciem w. wym. makromonomerów. Zcharakteryzowano mikrosfery: oznaczono liczbowo średnie średnice, ładunek powierzchniowy. Oznaczono frakcję poliglicydolu w warstwie powierzchniowej. Zbadano zależność wielkości mikrosfer oraz ich ruchliwości elektroforetycznej w roztworach o różnym pH, sile jonowej i temperaturze. Stwierdzono, że średnia średnica mikrosfer maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zmiana wielkości następuje po przekroczeniu pewnej temperatury krytycznej, zależnie od siły jonowej roztworu. Mikrosfery są stabilne (nie ulegają agregacji) w roztworach o stężeniu NaCl niższym niż 10-1 mol/l i temperaturze poniżej 65 stopni.

28. 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.

W okresie sprawozdawczym wykonano badania biobójczych żywic i kitów silikonowych zawierających polimery krzemowe z grupami QAS, syntezowane we wcześniejszym okresie. Zostały wykonane badania ważniejszych własności mechanicznych, termicznych i powierzchniowych tych materiałów. Zbadano energię powierzchniową, przez pomiary kątów zwilżania dla wody i węglowodoru (n-dodekanu). Wyniki pozwoliły na ocenę udziału sił dyspersyjnych i polarnych w tej energii. Okazało się, że udział polimeru z grupami QAS w żywicy tylko w nieznacznym stopniu obniża własności hydrofobowe jej powierzchni. Natomiast pod wpływem zetknięcia się z powierzchnią hydrofilową następuje zwiększenie aktywności grup QAS, co tłumaczy aktywność bakteriostatyczną tych powierzchni. Własności bakteriostatyczne tych powierzchni były badane w Akademii Medycznej w Gdańsku.

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

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

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

Metodą kopolimeryzacji anionowej z otwarciem pierścienia cyklotrisiloksanów otrzymano kopolimery siloksanowe o kontrolowanym gradientowym rozkładzie grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha oraz zbadano ich podstawowe własności fizyczne. Do syntez wykorzystano 5 monomerów o dużym znaczeniu technologicznym: 2,4,6-triwinilo-2,4,6-trimetylocyklotrisiloksan (V_3), 2,4,6-tris(3,3,3-trifluoropropyl)-2,4,6-trimetylocyklotrisiloksan (F_3), 2,4,6-tris(3-chloropropyl)-2,4,6-trimetylocyklotrisiloksan ($D^{(PrCl)}_3$), 2,4,6-tris(3-cyjanopropyl)-2,4,6-trimetylocyklotrisiloksan ($D^{(PrCN)}_3$) i 3-cyjanopropylpentametylo-cyklotrisiloksan (D_2D^{PrCN}). Zbadano kinetykę równoczesnej kopolimeryzacji tych monomerów z heksametylocyklotrisiloksanem (D_3) w celu wyznaczenia współczynników reaktywności różnych monomerów. Znajomość współczynników reaktywności pozwala przewidywać skład chwilowy łańcucha kopolimeru i projektować syntezę kopolimerów o różnym składzie, wpływając w ten sposób na ich własności. Kopolimery scharakteryzowano GPC, 1H , ^{29}Si NMR, DSC. Rozkład grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha badano przy pomocy symulacji komputerowej. W przypadku kopolimeryzacji D_3-V_3 i D_3-F_3 wykonano także kinetyki kopolimeryzacji i syntezę kopolimerów przy ciągłym dodawaniu bardziej reaktywnego monomeru do mieszaniny polimeryzacyjnej. Pozwoliło to na modyfikację otrzymanego rozkładu grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha. Komputerowa symulacja umożliwia przywydywanie składu chwilowego kopolimeru na podstawie znajomości początkowych stężeń monomerów i ich współczynników reaktywności. Przeprowadzone zostały wstępne badania fizyko-chemiczne, które ukazały ciekawe właściwości tej grupy polimerów. Badania termiczne i morfologiczne, dynamiczne badania mechaniczne (DMA) i pomiary rozpraszania rentgenowskiego (SAXS) wskazują na istotne różnice pomiędzy kopolimerami gradientowymi a kopolimerami blokowymi i statystycznymi (losowymi). Kopolimery gradientowe wykazują znacznie szerszy

zakres temperaturowy zmian relaksacyjnych, co wynika ze stopniowo zmieniającego się składu fragmentów łańcucha.

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

(Kierownik grantu: dr hab. Tomasz Ganicz

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

Bezpośrednim celem zakończzonego projektu było opracowanie warunków syntezy nowej grupy ciekłych kryształów opartych na siloksanowych żywicach QM^H oraz zbadanie ich właściwości fizycznych, istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. W 2005 r., kiedy rozpoczynano projekt, brak było doniesień literaturowych na temat syntezy ciekłych kryształów na bazie żywic QM.

W ramach prac nad projektem osiągnięto następujące cele:

Otrzymano, w wyniku kondensacji tetraetoksylanu (TEOS, (EtO)₄Si) z tetrametylodisiloksanem (HMMH, HSiMe₂OSiMe₂H), 16 żywic QM^H (składających się merów SiO₄ i OSiMe₂H). Zbadano ich skład i strukturę chemiczną za pomocą ¹H NMR, ²⁹Si NMR, GPC i MALDI TOF i ustalono proporcje oligomerów cykliczno-klatkowych do liniowych i rozgałęzionych, występujących w tych żywicach. Umożliwiło to opracowanie powtarzalnych warunków syntezy tych żywic o założonym składzie. Wyniki dotyczące otrzymywania wyjściowych żywic QM^H zostały przekazane pracownikom Zakładów Chemicznych "Silikony Polskie" Sp. z o.o. w Sarzynie, którzy stosują ją jako środek sieciujący do mas kauczukowych używanych w przemyśle wnetrzarskim.

Otrzymano 10 wyjściowych związków mezogenicznych, zawierających terminalne ugrupowania alkenylowe, których struktura została dobrana pod kątem uzyskania materiałów generujących mezofazy N, N*, SmA, SmC* w możliwie szerokich zakresach temperatur.

Opracowano warunki kluczowej dla syntezy materiałów, stanowiących cel projektu, reakcji hydrosilowania związków mezogenicznych żywicami QM^H i otrzymano 23 nowe materiały tego rodzaju. Stwierdzono, że generują one oczekiwane fazy ciekłokrystaliczne w szerokich, przydatnych z praktycznego punktu widzenia, zakresach temperatury. Poza planowanymi badaniami otrzymano kilka usieciowanych materiałów ciekłokrystalicznych, oraz zbadano wpływ usieciowania na ich właściwości.

Zbadano możliwość powtarzalnej syntezy tych materiałów w warunkach przemysłowych. Rezultaty tych badań wskazują, że istnieje możliwość produkcji tych materiałów w warunkach typowego zakładu chemicznego, specjalizującego się w materiałach krzemooorganicznych.

Wybrane materiały, otrzymane w ramach projektu, zostały przekazane do dalszych badań, ukierunkowanych na zastosowania elektrooptyczne i rozdzielcze do grupy badawczej prof. Romana Dąbrowskiego (WAT) i prof. Stumpe z Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, w Golm (Niemcy).

Wyniki omawianej pracy stanowiły część rozprawy habilitacyjnej, która została obroniona w marcu 2007.

31. 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.

Kontynuowano badania nad syntezą i własnościami dendrytycznych polielektrolitów zawierających grupy III-rzędowe amoniowe. Wykazano, że posiadają one własności do agregacji w środowiskach wodnych. Agregację zbadano metodami spektroskopii korelacyjnej fotonowej i fluorescencyjnej. Polimery te tworzą dwa rodzaje agregatów różniących się wielkością. Mniejsze posiadały hydrodynamiczną średnicę ok. 30-60 nm, natomiast większe 400-600 nm. Krytyczne stężenie tworzenia agregatów (CTC₀) zostało wyznaczone metodą fluorescencyjną i wynosiło 0,14-0,19 mol/kg. Pomimo małej zawartości części hydrofobowej dendrymerze wykazały duże zdolności solubilizacyjne związków organicznych w wodzie. Wyniki badań są przedmiotem obszernego artykułu w czasopiśmie *Macromolecules*, który został przyjęty do druku.

W ramach syntezy polimeru funkcjonalizowanego grupami imidazolowymi wykonano wstępne próby syntezy liniowego polisiloksanu z grupami imidazolowymi podwieszonymi do łańcucha poprzez mostki trimetylenowe w węgiel-4 pierścienia imidazolowego. Polimer będzie badany jako katalizator nukleofilowy reakcji transestryfikacji.

Na dendrymerze polikarbosilanowym szczepiono kopolimer metylowinylosiloksanu i dimetylosiloksanu otrzymując kopolimer gwiazdowy funkcjonalizowany grupami winylowymi. Kopolimer ten posłużył do syntezy nowego układu katalitycznego w wyniku koordynacji platyny (0) do funkcji winylowych. Nowy katalizator jest testowany w reakcji hydrosilowania winylotrimetylosilanu z 2,2,4,4 tetrametylodisiloksanem.

Wykonano syntezę amfifilowego blokowego kopolimeru siloksanowo-akrylowego stosując technikę makroinicjatora polisiloksanowego polimeryzacji ATRP, metakrylanu 2-N,N-dimetyloaminoetylowego. Kopolimer ten jest poddawany reakcji czwartorzędowania bromkami alkilowymi. Zdolność do tworzenia micel w układach wodnych amfifilowego kopolimeru będzie badana metodą spektroskopii fluorescencyjnej i korelacyjnej fotonowej.

Zastosowano reakcję Hecka, z wykorzystaniem jako katalizatorów kompleksów i soli palladu, do modyfikacji oligo- i polimetylowinylosiloksanów oraz cyklosiloksanów związkami chlorowcoarylowymi. Porównano szybkość konwersji sprzęgania w bloku i rozpuszczalniku. Uzyskane tą drogą materiały wykazują wysokie wartości współczynnika załamania światła ($>1,5$). Sprzęganie typu Hecka stanowi efektywną alternatywę dla badanych wcześniej metod syntezy cieczy silikonowych o wysokich wartościach „n” – hydrosililowanie

32. 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.

Zbadano właściwości fizyczne (gęstość) i mechaniczne (adhezja do podłoża, twardość, moduł sprężystości i współczynnik tarcia względem stali nierdzewnej) cienkich warstw węglazotku krzemu wytwarzanych z (dimetyloamino)dimetylosilanu (DMADMS), bis(dimetyloamino)metylosilanu (BDMAMS), 1,1,3,3-tetrametylodisilazanu (TMDSN) i 1,3-bis(dimetylosililo)-2,2,4,4-tetrametylocyklo-disilazanu (BSCDSN) w selektywnym procesie plazmowym CVD z udziałem plazmy wodorowej. Warstwy SiCN były nanoszone na podłoża z krystalicznego krzemu przy różnych temperaturach w zakresie 30-400°C. Stwierdzono, że badane właściwości warstw SiCN silnie zależą od ich budowy chemicznej, która była kontrolowana poprzez temperaturę podłoża. Wyznaczono zależności właściwości warstw od udziału wiązań Si-C i Si-N. Z uzyskanych zależności wynika, że wzrost udziału wiązań Si-C i Si-N powoduje drastyczny wzrost gęstości, adhezji (warstwy z DMADMS i BSCDSN), twardości, modułu sprężystości (warstwy z DMADMS, BDMAMS i BSCDSN) i współczynnika tarcia (warstwy z BDMAMS) oraz spadek współczynnika tarcia zaobserwowany dla warstw z BSCDSN. Z porównania uzyskanych rezultatów badań wynika, że warstwy SiCN wytwarzane z prekursora BSCDSN wyróżniają się dużą gęstością (3,12 g cm⁻³), wysoką twardością (32 GPa) oraz bardzo niskim współczynnikiem tarcia (0,01).

33. Grant promotorski MNiSW nr N204 1966 33 pt.: „Siloksanowe kopolimery gradientowe”

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

Grant realizowany od 18 września 2007 do 17 września 2009 r.

Przeprowadzono syntezę tris(trimetylosililo)metanu i jego pochodnych. Kolejnym etapem jest otrzymane polisiloksanów z ugrupowaniami Si-H i Si-CH=CH₂, które będą modyfikowane za pomocą pochodnych tris(trimetylosililo)metanu.

34. Grant MNiSW nr N205 1965 33 pt.: „Nowe materiały barierowe modyfikowane podstawnikami o dużej zawadzie przestrzennej”

(Kierownik grantu: dr Anna Kowalewska)

Grant realizowany od 16 października 2007 do 15 października 2010 r.

Synteza tris(trimetylosililo)metanu i jego pochodnych. Otrzymanie polisiloksanów z ugrupowaniami Si-H i Si-CH=CH₂, które będą modyfikowane za pomocą pochodnych tris(trimetylosililo)metanu.

35. 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.

Prace realizowane w ramach grantu dotyczyły tematyki z pogranicza kilku dziedzin naukowych min. biologii, fizyki i chemii, a podstawowym narzędziem badawczym była wysokorozdzielcza spektroskopia NMR w fazie stałej. Jednym z zagadnień była synteza i badania strukturalne połączeń peptydowych, należących do tzw. neuropeptydów biorących udział w przekazywaniu sygnału w układzie nerwowym. W celu wyjaśnienia aktywności peptydów opioidowych z (D)-alaniną i dokonania szczegółowej analizy porównawczej otrzymaliśmy analog, w którym występuje (L)-alanina. Zsyntetyzowaliśmy również tripeptydy

selektywnie znaczone deuterem w pierścieniu fenyloalaniny: Tyr(D)AlaPhe^{d5} i Tyr(D)AlaPhe^{d5} oraz w pierścieniu tyrozyny: Tyr^{d4}(D)AlaPhe i Tyr^{d4}(L)AlaPhe. Udało nam się otrzymać krystaliczną postać zsyntetyzowanych produktów, co pozwoliło dokładnie zdefiniować struktury rentgenograficzne modelowych tripeptydów, a uzyskane informacje były spójne z analizą NMR w cieple stałym.

Wykorzystanie rezonansu deuterowego do badań selektywnie znaczonych połączeń peptydowych, pozwoliło na analizę dynamiki badanych cząsteczek. Stosowaliśmy sekwencję echa kwadropolowego bez rotacji próbki. Pomiar „solid echo” wykonywaliśmy w kilku temperaturach. Analiza kształtu linii ²H wykazała zróżnicowaną dynamikę pierścienia tyrozyny i fenyloalaniny, jej zmianę w funkcji temperatury, a także odmienną dynamikę dwóch równocennych geometrycznie cząsteczek w izomerze z (L)-alaniną. Unikalna dynamika wynikająca z obecności izomeru (D)-alaniny może w istotny sposób decydować o aktywności peptydów opioidowych.

Badając tripeptydy z (L) i (D)-alaniną zarejestrowaliśmy widma ¹³C NMR i ¹³C dipolar dephasing w cieple stałym, które potwierdziły badania rentgenograficzne i pozwoliły zaobserwować fragmenty cząsteczek, które podlegają procesom dynamicznym.

Ważnym elementem naszego projektu było rozpoznanie specyfiki oddziaływania peptydu z błonami biologicznymi. Do realizacji tego fragmentu badań wykorzystaliśmy tripeptyd zbudowany ze znaczonych ¹³C, ¹⁵N aminokwasów. Skonstruowaliśmy model dwuwarstwy fosfolipidowej (DMPC:DMPG/10:3) użytecznej do eksperymentów w cieple stałym, w którą dogodnie będzie można wbudować znaczoną triadę. Skład naszego modelu błony wybraliśmy na podstawie doniesień literaturowych, z których wynika że taka kompozycja fosfolipidów jest optymalna do badania oddziaływań z peptydami o aromatycznych i alifatycznych resztach.

36. Grant promotorski MNiSW N204 2691 33 pt.: “Zastosowanie spektroskopii NMR w cieple stałym w badaniach biomolekuł”

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

Grant realizowany od 18 września 2007 do 17 września 2009 r.

Możliwość jakie stwarza wysokorozdzielcza spektroskopia NMR w cieple stałym oraz jej dynamiczny rozwój czynią z tej techniki precyzyjne narzędzie w analizie budowy przestrzennej biomolekuł. W ostatnich latach spektroskopia NMR znajduje coraz szersze zastosowanie w badaniach układów biofosforoorganicznych, odpowiedzialnych za liczne procesy metaboliczne. W układach tych decydujące znaczenie ma stopień jonizacji, lokalizacja wodoru, hydratacja grupy fosforanowej oraz sposób koordynacji jonów metali. Problemy te stanowią istotę przygotowywanej rozprawy doktorskiej. Projekt koncentruje się wokół trzech zagadnień. W pierwszym z nich, wykorzystując jako modele fosforylowane aminokwasy oraz ich sole, planuje się zdefiniować relacje pomiędzy stopniem jonizacji grupy fosforanowej a parametrami spektralnymi oraz określić przydatność korelacji heterojądrowych do jednoznacznego przypisania sygnałów protonów pochodzących od grupy fosforanowej i karboksylowej na widmach ¹H MAS O-fosforylowanych aminokwasów. W oparciu o analizę danych eksperymentalnych i obliczenia teoretyczne DFT (Density Functional Theory) zostanie określony wpływ stopnia jonizacji grupy fosforanowej na parametry NMR. W drugim fragmencie projektu zostaną wykorzystane zaawansowane eksperymenty NMR w cieple stałym (POST-C7, ¹H-¹³C FSLG HETCOR, ¹H-³¹P FSLG HETCOR) do analizy niezdefiniowanego dotychczas hydratu soli sodowej ATP. Badania wykonane z wykorzystaniem spektroskopii NMR w cieple stałym zostaną skorelowane z obliczeniami teoretycznymi odpowiednio przygotowanych modeli soli sodowej ATP. Finalną część projektu stanowić będą badania mające na celu zrozumienie i wyjaśnienie mechanizmów rządzących zmianami koordynacji jonów metali w modelowych solach ATP. W tym celu wykorzystam spektroskopię NMR jąder kwadropolowych (²³Na, ²⁵Mg, ⁵⁵Mn). Tak jak w poprzednich przypadkach, badania NMR zostaną skonfrontowane z dostępnymi danymi rentgenograficznymi. Podjęta zostanie próba obliczeń teoretycznych parametrów ekranowania dla układów o zróżnicowanym stopniu koordynacji.

37. Grant MNiSW Nr 1 T09A 139 30 pt.: “Chemoselektywna fosfitylacja aminoalkoholi via trikordynacyjne połączenia fosforu”

(Kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski)

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

Celem projektu badawczego jest opracowanie efektywnych metod chemoselektywnej fosfitylacji aminoalkoholi. Proces fosfitylacji jest procesem podstawienia nukleofilowego przy trikoordynacyjnym centrum fosforowym P(III). Szybkość takich reakcji porównana została przez Westheimera do szybkości procesów enzymatycznych (F. H. Westheimer, w Phosphorus Chemistry Developments in American Science, Ed. by E. N. Walsh, E. J. Griffith, R. W. Parry and L. D. Quin ACS Symposium Series 486, ACS, Washington, DC, str. 1-18). Na szybkość procesu fosfitylacji istotny wpływ ma charakter grupy opuszczającej, charakter grup ochronnych przy centrum fosforowym jak również charakter nukleofila. Zgodnie z harmonogramem

projektu badawczego kontynuowano badania, dotyczące wpływu tych czynników na chemoselektywną fosfitylację aminoalkoholi:

- a) nukleozydów (2'-deoksyadenozyna, 2'-deoksyguanozyna),
- b) aminokwasów (alanina, treonina, prolina),
- c) aminoalkoholi (1-amino-propanol-3, 1-amino-propanol-2).

W przeprowadzonych nas badaniach stwierdziliśmy, że fosfitylacja tych układów za pomocą fosforynów arylowych przebiega chemoselektywnie, tworząc wyłącznie fosforoestry a nie amidofosforyny. Związki >P-OR zostały utlenione do >P(X)OR (X=S, Se). Otrzymane połączenia >P-OR, >P(X)OR zostały scharakteryzowane na podstawie analizy widm magnetycznego rezonansu jąder ^{31}P , ^1H , ^{13}C oraz Cl.

INNE GRANTY

Grant 6. Programu Ramowego – Priorytet 3, akronim PIAM, kontrakt MNP2-CT-2003-505878
Nowoczesne przetwórstwo polimerów poprzez wtryskiwanie

Kierownik grantu: prof. dr hab. Andrzej Gałęski

Grant realizowany od 1 marca 2004 do 29 lutego 2008 r.

W ramach grupy WP2 „Polymer Characterization” w 2006r. zbadano wpływ historii termicznej na krystalizację nieizotermiczną poli(laktydu). Zimna krystalizacja poprzez ogrzewanie ze stanu poniżej zeszklenia była zdominowana przez wpływ szybkości ogrzewania. Szybkie ogrzewanie ze stanu szklistego redukowało czas dostępny na wzrost struktur oraz liczbę zarodków aktywnych w wyższych temperaturach.

W ramach grupy WP3 „Complex systems” – „Blends” zbadano mieszaniny polilaktydu zawierające skrobię lub skrobię modyfikowaną plazmą metanową. Zastosowano plastyfikator w celu polepszenia ciągliwości materiału. Zbadano właściwości mechaniczne, termiczne i strukturę krystaliczną i fazową mieszanin. W ramach grupy WP2 “Complex systems”-“Composites” okazało się, że eksfoliacja glinki ma silny wpływ na intensyfikację zarodkowania i na kinetykę krystalizacji indukowanej ścinaniem. Opracowano manuskrypt publikacji. W ramach grupy WP6 “Innovative IM Processes” wykonano pilotowe eksperymenty dotyczące odkształcania plastycznego UHMWPE w stanie stopionym uwzględniając splątania makrocząsteczek. Wyniki opublikowano w 2 pracach oryginalnych i jednej przeglądowej w ramach koordynacji badań.

Grant 6 Programu Ramowego; Sieć badawczo-szkoleniowa Marie Curie (RTN), *THREADMILL*; kontrakt MRTN-CT-2006 – 036040

THREADEd Molecular wires as supramolecularly engineered multifunctional Materials - (*THREADMILL*)
Polirotaksany jako supramolekularne materiały wielofunkcyjne

Kierownik grantu: doc. dr hab. Adam Tracz

Grant realizowany od 1 października 2006 do 30 września 2010 r.

Po raz pierwszy, stosując technikę mikroskopii sił atomowych (AFM), zbadano morfologię polirotaksanów w cienkich warstwach. Obiektem badań były polirotaksany, w których rdzeń stanowił łańcuch polidifenylowinyleny (PDV) o długości około 22 nm przewleczony przez pierścienie beta-cyklodekstryny (β -CD) (średnica 1,7 nm). Warstwy otrzymywano z roztworów w wodnych metodą odparowywania kropli. Stwierdzono że morfologia PDV \subset β -CD silnie zależy od warunków odparowywania. Można wyróżnić trzy zasadnicze morfologie: agregaty utworzone z pojedynczych cząstek, cienkie warstwy-płytki o grubości od około 3-5 nm oraz nanowstęgi (nanowłókna). Długość nanowłókien o grubości 3-5nm sięgać może kilku mikrometrów, podczas gdy ich szerokość wynosi jedynie 4 -15 nm, a więc jest znacznie mniejsza od długości pojedynczej supramolekuły PDV \subset β -CD w stanie rozprostowanym. Świadczy to tym, że w polirotaksany zorientowane są wzdłuż osi nanowłókna. Jest to szczególnie interesujące z punktu widzenia właściwości elektrycznych i optycznych tych układów.

Grant 6 Programu Ramowego; NMP-4; Projekt zintegrowany (IP), *NANOBIOPHARMACEUTICS*; NMP-4-2006 – 026723

Nanoscale Functionalities for Targeted Delivery of Biopharmaceutics - *NANOBIOPHARMACEUTICS*
Nanoukłady funkcjonalne do kierowanego transportu biofarmaceutyków

Kierownik grantu: prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

Projekt realizowany od 1 października 2006 do 30 września 2010 r.

Prace w ramach tego projektu skierowane są na otrzymanie nowego typu nośników leków. Szczegółowa informacja o wymikach badań ma charakter poufny i może być ujawniona tylko za zgodą wszystkich partnerów konsorcjum. Poniżej, przedstawiona informacja ogólnodostępna ma charakter

cząstkowy. W 2007 roku opracowano sposoby syntezy kopolimerów blokowych poli(laktyd)-*b*-poliglicydoł i poli(tlenek etylenu)-*b*-poliglicydoł o różnych, kontrolowanych długościach bloków. Zbadane zostały procesy samoorganizacji cząsteczek kopolimerów poli(laktyd)-*b*-poliglicydoł w nanocząstki. Określona została zależność średnic wielkości nanocząstek od długości bloków polilaktydowego i poliglicydowego w kopolimerach. Opracowano metodę enkapsulacji białek w nanocząstkach (wagowy udział białek w nanocząstkach do 20%). Na użytek pozostałych członków konsorcjum opracowano metodę badania szybkości degradacji nanocząstek zawierających polilaktyd. Przeprowadzono wstępne badania pegylacji białek przy użyciu kopolimerów poli(tlenek etylenu)-*b*-poliglicydoł.

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.

Przeprowadzono dalsze badania nad wpływem modyfikacji nukleozasąd na aktywność wyciszającą dupleksów siRNA. Potwierdzono korzystny wpływ nukleozydów (2-tiourydyny s2U, oraz nukleozydów DAP i DAP-LNA zawierających resztę 2,6-diaminopuryny) zwiększających trwałość termodynamiczną końców dupleksu siRNA na jego aktywność. Wprowadzenie po 1 jednostce DAP w nici sensowej (pozycja 1) i antysensowej (pozycja 19) lub wprowadzenie jednostki DAP w pozycję 1, a dihydrourydyny w pozycję 20 nici sensowej zwiększało 5-krotnie aktywność wyciszającą siRNA. Potwierdzono możliwość manipulacji aktywnością dupleksu poprzez wprowadzenie jednostek 2-tiourydyny w sąsiedztwo pary *wobble* zlokalizowanej w pozycji 8 lub 9. Uzyskane wyniki są cenne dla projektowania allelo-specyficznych dupleksów siRNA.

Zweryfikowano aktywność dupleksów BAC i BAC2 (oryginalnie zaprojektowanych w naszym Zespole) oraz B3 (lit.) podawanych z Lipofektaminą 2000 do modelu komórkowego (komórki neuroblastomy SH-SY5Y) z czasem inkubacji 60 godz. Na poziomie mRNA zaobserwowano wyższą aktywność oryginalnie zaprojektowanych dupleksów niż opublikowanej wcześniej cząsteczki B3. Różnice te na poziomie białka (oznaczonego metodą western blottingu) były nieznaczne.

Przeprowadzono syntezę serii deoksyrybozymów 10-23, skierowanych na mRNA białka BACE1. W projektowaniu deoksyrybozymów wykorzystano fakt podwyższonej aktywności siarkowych analogów enzyków, zawierających wiązania PS w pozycji P1 i P8. Ponadto zsyntetyzowano enzymy zawierające ochronę 2'-OMe w domenie katalitycznej (zgodnie z wynikami opublikowanymi w literaturze).

Podjęto próby konstrukcji plazmidów zawierających większą ilość wstawek shRNA skierowanych na mRNA Białka BACE1. Zastosowano plazmidy zawierające 1 – 8 wstawek, kodujących kasety do ekspresji siRNA (promotor U6 RNA, shRNA, sekwencja 5T, terminująca transkrypcję) skierowane na jedną sekwencję docelową. W badaniach plazmidu zawierającego cztery kasety ekspresyjne w modelu podwójnej fluorescencji zaobserwowano jedynie nieznaczne polepszenie efektu wyciszenia.

Zaprojektowano konstrukcje plazmidów zawierających regulatorową sekwencję NRSE/RE1 (*Neuron Restrictive Silencer Element*), obecną w promotorach genów ulegających ekspresji w neuronach. Skonstruowano plazmidy typu TOPO ze wstawką kodującą typową kasetę ekspresyjną shRNA. Do sekwencji promotorowej dodano wielokrotne powtórzenia sekwencji NRSE/RE1 (1x, 2x, 3x, 4x).

Podjęto badania nad allelo-specyficznym wyciszaniem genu Preseniliny 1 (PSEN1). W tym celu rozpoczęto prace nad konstrukcją plazmidu kodującego białko fuzyjne GFP-PSEN1 (gen białka PSEN1 w formie niezmutowanej oraz z mutacją punktową L392V, C→G 1174). Wyizolowano gen PSEN1 z całkowitego RNA pochodzącego z komórek SH-SY5Y, wklonowano do plazmidu pomocniczego pUC18, potwierdzono zgodność sekwencji wstawki z genem PSEN1, wprowadzono mutację C→G 1174 metodą ukierunkowanej mutagenyzy i potwierdzono zmianę sekwencji metodą sekwencjonowania. Przeklonowano obie wstawki do plazmidu docelowego pEGFP-C1.

Działalność w ramach międzynarodowej sieci naukowej: „Polimery (bio)degradowane z odnawialnych surowców”- kierownik sieci- prof. dr Stanisław Penczek.

W 2007 kontynuowała swoją działalność sieć „Polimery (bio)degradowane z odnawialnych surowców” koordynowana przez Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN (koordynator sieci prof. dr hab. Stanisław Penczek, zastępca koordynatora prof. dr hab. Stanisław Słomkowski). Zasadniczym celem sieci było powiązanie placówek polskich i wybranych placówek zagranicznych, pracujących w dziedzinie chemii i technologii polimerów (bio)degradowanych i przygotowanie tą drogą do udziału w programach krajowych i europejskich. Wspomniane cele były realizowane na drodze wymiany informacji o badaniach prowadzonych i planowanych w zespołach, o dostępnej aparaturze specjalistycznej w poszczególnych ośrodkach oraz o osiągnięciach zespołów w zakresie badań znajdujących się w polu określonym przez

tematykę sieci. Ważnym elementem było umożliwienie studentom i doktorantom spotkań z pracownikami z zespołów wchodzących w skład sieci.

Z upływem 2007 roku sieć zakończyła swoją działalność. Do jej praktycznych wyników mających wpływ na badania jakie są lub będą prowadzone w Centrum należą:

1. Włączenie jednego z zespołów Centrum do konsorcjum realizującego projekt europejski NanoBiopharmaceutics (projekt jest realizowany).

2. Udział zespołów z Centrum w przygotowaniu dwóch projektów kluczowych (rozpoczęcie przewidywane w 2008 roku)

3. Udział zespołów Centrum w przygotowaniu projektu zamawianego.

Wspomniane wyżej projekty dotyczą syntezy polimerów (bio)degradowanych z surowców odnawialnych, ich przetwarzania, wytwarzania z nich wyrobów powszechnego użytku oraz zastosowań specjalnych w medycynie.

W ramach działalności sieci w listopadzie 2007 roku została zorganizowana w Centrum wizyta czternastoosobowej grupy studentów piątego roku Politechniki Krakowskiej specjalizujących się w przetwórstwie polimerów degradowanych wykorzystywanych w medycynie.

Ważnym osiągnięciem związanym z działalnością Centrum w ramach sieci było zorganizowanie (18-21 listopada 2007) w Stacji PAN w Wiedniu międzynarodowej konferencji sieci (Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources. Bliższe informacje o tej konferencji zostały podane w części sprawozdania omawiającej konferencje zorganizowane przez lub przy udziale Centrum.

Działalność w ramach sieci naukowej „Synteza, struktura i właściwości terapeutyczne związków i preparatów organicznych”- koordynator: prof. dr hab. Marek Chmielewski, IChO PAN

(Kierownicy tematów: prof. dr hab. M. Mikołajczyk, prof. dr hab. J. Drabowicz, doc. dr hab. P. Kielbasiński)

W ramach badań nad nowymi strategiami syntezy bioaktywnych cyklopentenonów i cyklopentanonów, w tym także prostaglandyn, opracowano nową metodę syntezy 3-alkilo-cyklopetenonów. W metodzie tej kluczową reakcją jest zaobserwowany po raz pierwszy nowy typ przegrupowania sila-Pummerera odpowiednich 2-sulfinylo-3-alkilotrimetylosiilo-cyklopentanonów.

Wykonano wstępne badania nad jednoetapową procedurą syntezy diastereomerycznych *tert*-butanosulfonianów pochodnych diacetonoglukozy oparte na reakcji generowanych *in situ* chlorosiarczynów diacetonoglukozy z chlorkiem *tert*-butylomagnezowym. Rozpoczęte zostały również badania nad reakcją odczynników magnezorganicznych, generowanych ze sterycznie zatłoczonych halogenków arylowych, z diastereomerami 1,2-izopropylideno-3,5-sulfinylo- α -D-furanozy. Otrzymano wywodzący się z diacetonoglukozy acykliczny siarczyn i zbadano jego reaktywność z odczynnikami Grignarda. W przypadku zastosowania chlorku *t*-butylomagnezowego, jako odczynnika o dużych wymaganiach sterycznych uzyskano *t*-butanosulfinian diacetonoglukozy, o wysokiej czystości diastereomerycznej > 95%.

Zsyntetyzowano serię racemicznych P-chiralnych N-acetylo fosforoamidów. W oparciu o, znaną z badań Zespołu doc. Ostaszewskiego z IChO PAN, zdolność proszków acetonowych z organów zwierzęcych do hydrolizy N-acetylo karboksamidów, podjęto próby ich zastosowania do enancjoselektywnej hydrolizy zsyntetyzowanych powyżej substratów (nieulegających tej reakcji w obecności popularnych, handlowo dostępnych hydrolaz), w nadziei opracowania metody syntezy optycznie czynnych amidów fosforowych. Dotychczasowe próby nie przyniosły spodziewanego rezultatu.

Działalność w ramach sieci naukowej „Chemia bioorganiczna i biologia strukturalna”-koordynator – prof. W. Markiewicz, IChB PAN.

Zadanie 7. Funkcjonalizacja internukleotydowych diestrowych grup fosforanowych i tiofosforanowych w celu pozyskiwania analogów oligonukleotydów o pożądanym właściwościach fizykochemicznych bądź terapeutycznych (prof. W.J. Stec, prof. A. Kraszewski)

W ramach projektu mającego na celu modyfikację wiązań internukleotydowych w analogach dinukleotydów o P-stereoźdefiniowanym sensie chiralności podjęto realizację dwóch tematów:

1. Dinukleozydo-3',5'-tiofosforanowe sole DBU-niowe poddano reakcji S-alkilowania, a następnie bez wyodrębniania S-tiolestru poddawano procesowi solwolizy w środowisku metanolu wobec 1) $\text{AgNO}_3/\text{NEt}_3$, 2) $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, 3) LiCl/DBU . Niestety, nie obserwowano zadawalającego stopnia ich przereagowania. Powodem braku skuteczności katalizatora elektrofilowego jest kompleksowanie srebra przez zasady, bez właściwej elektrofilowej katalizy tiolowego atomu siarki grupy opuszczającej.

We wcześniejszych pracach Zakładu wykazano, że w stosunku do tiofosforanowych analogów DNA egzonukleolityczna aktywność enzymu obecnego w plazmie krwi (i ostatnio zidentyfikowanego jako NPP1 nukleaza), tak jak i egzonukleolityczna aktywność polimeraz ma charakter stereoselektywny. Nie obserwowano degradacyjnej bądź „naprawczej” aktywności w stosunku do diastereomerów o konfiguracji Sp. Wykorzystując wcześniejsze metody syntezy dinukleozydotiofosforanów opracowano warunki otrzymania

immobilizowanych na złożu dinukleozydotiofosforanów oraz ich chemoselektywnego alkilowania za pomocą bromku *o*-nitrobenzylowego. Grupa 5'-OH drugiego nukleozydu jest zablokowana za pomocą grupy DMT. Na tak utworzonych złożach możliwa jest synteza dowolnych oligonukleotydów oraz ich uwalnianie i oczyszczanie według standardowych metod. Otrzymane oligonukleotydy zostały wykorzystane w firmie TriLink Biotechnologies jako primery do reakcji SBE (ang. *Single base extension*) celem zbadania aktywności i wydajności polimeraz DNA z aktywnością 3'-egzonukleolityczną i bez tej aktywności w stosunku do PS-modyfikowanego startera.

2. Wobec opisanej dostępności dinukleozydo-H-fosfonianów i możliwość ich rozdzielenia na P-diasteryomery podjęto próby ich reakcji z akrylonitrylem oraz akryloamidem w celu pozyskania, odpowiednio, dinukleozydo-P-β-cyanoetylofosfonianów oraz P-propionamidofosfonianów. Stwierdzono, iż w przypadku 3',5'-ditymidylo-H-fosfonianów taka modyfikacja wymaga dodatkowej obecności grup ochronnych w pozycji 3 pierścienia pirymidynowego w celu zablokowania addycji akrylonitrylu z utworzeniem N³-β-cyanoetylo pochodnych. Wobec znanej i opisanej w literaturze transformacji amidów do nityli wydawało się bardziej interesującym podjęcie badań nad przyłączeniem akryloamidu, a następnie jego hydrolizy, odwodnienia i ewentualnego uwodornienia funkcji nitylowej. Do 5'-O-DMT-3'-acylodi(N³-benzoiłotymidylo-3',5'-H-fosfonianu) w THF dodano 10-krotny molowy nadmiar akryloamidu i po 15 minutach prowadzenia reakcji w obecności silnej zasady organicznej (fosfazen P₁-t-Bu) otrzymano z wydajnością 90% ditymidylo(3',5')propionamidofosfonian. Po usunięciu grup ochronnych, otrzymany produkt rozdzielono na P-diastereomery za pomocą HPLC.

Zadanie 8. Wyjaśnienie drogą obliczeń teoretycznych czynników odpowiedzialnych za tworzenie struktur trypleksowych przez deoksyrybonukleotydy purynowe oraz ich P-stereozdefiniowane analogi tiofosforanowe z komplementarnymi deoksyrybonukleotydami pirymidynowymi (prof. W.J. Stec, prof. R.W. Adamiak, doc. T. Kuliński).

W wyniku prac prowadzonych w ramach projektu MNiSW 3 T09A 072 26 wykazano, że stereozdefiniowane homopurynowe oligodeoksyrybonukleotydy tiofosforanowe (dodekamery) o konfiguracji absolutnej R_p atomów fosforu we wszystkich wiązaniach internukleotydowych, w pH obojętnym tworzą z oligorybonukleotydami komplementarnymi w sensie Watsona-Cricka i/lub Hoogsteena trypleksy i dupleksy równoległe o nieoczekiwanie wysokiej trwałości termicznej. Jednak oddziaływania odpowiedzialne za tak wysoką trwałość trypleksu nie zostały zdefiniowane na poziomie molekularnym. Jednym z czynników wpływających na trwałość kompleksu jest zmiana hydratacji, a informacje o niej są istotne dla przyjęcia odpowiedniego modelu w obliczeniach teoretycznych. Wykonano pomiary zmian w ciśnieniu osmotycznym podczas dysocjacji kompleksów oligonukleotydów o różnej długości, tj. dA₆, dA₈, dA₁₀, zarówno dla DNA naturalnego jak i tiofosforanów [mix-PS] i [All-R_p-PS] z odpowiednimi matrycami 2'OMe-U_n. Zastosowane bufony to 10mM TRIS pH 7,4, 100mM NaCl, 0,1mM EDTA w odpowiednio 0, 10, 20% roztworze glikolu etylowego, 5, 10 i 20% roztworze acetamidu, 5, 10, 20% roztworze glicerolu. Określono także trwałość termodynamiczną powstających kompleksów. Oznaczono liczbę cząsteczek wody (Δn_w) uwalnianych podczas topnienia kompleksu. Stwierdzono, że pomiary dla roztworów modyfikowanych acetamidem są obciążone dużym błędem i zostały one odrzucone. Dla roztworów modyfikowanych glikolem etylenowym i glicerolem wyniki były spójne i wykazały, że w przeliczeniu na jedną parę zasad podczas dysocjacji [All-R_p-PS]-dA_n uwalnianych jest od 3 do 4 cząsteczek wody, dla [Mix-PS]-dA_n wartość ta wynosi ok. 2, natomiast dla PO-dA_n uwalniana jest praktycznie 1 cząsteczka wody.

Zadanie 9. Analogi oligonukleotydów z wielokrotnymi modyfikacjami przy centrum fosforowym: synteza i modelowanie komputerowe (prof. J. Stawiński, doc. T. Kuliński, prof. B. Nawrot).

Do współpracującego zespołu z IChB PAN dostarczono dane dot. parametrów hybrydacyjnych kilku nowych analogów DNA, takich jak oligonukleotydy zawierające grupę C-5'-etylofosfonylową oraz oligonukleotydy zawierające grupę NH w miejscu wiązania internukleotydowego.

Zadanie 10. Otrzymanie krystalicznych form wybranego trypleksu All-R_p-PS-deoksyligo/2xPO-rybooligo oraz określenie jego struktury metodami rentgenostrukturalnymi (W.J. Stec, dr D. Adamiak, prof. G. Bujacz, prof. W. Rypniewski).

W 2006r podjęto próbę otrzymania kryształu z mieszaniny zawierającej stereozdefiniowany tiofosforanowy nonamer [All-R_p-PS]-G_(R_p-PS)A_(R_p-Pse)G_(R_p-PS)A_(R_p-PS)A_(R_p-PS)A_(R_p-PS)G_(R_p-PS)A_(R_p-PS)G i komplementarną nić RNA o sekwencji 2'OMe-CUCUUUCUC, posiadającej stereozdefiniowane wiązanie selenofosforanowe pomiędzy A2 i G3. Obecność atomu selenu miała umożliwić zastosowanie metody MAD podczas rozwiązywania struktury. Zaobserwowano powstawanie form krystalicznych, ale podczas badań na synchrotronie okazało się, że nie można uzyskać rozdzielczości lepszej niż 6Å). Mając na uwadze te niepowodzenia w roku sprawozdawczym zsyntezowano stereozdefiniowany oligonukleotyd [All-R_p-PS]-d(GAGAAA), dla którego otrzymano także nić RNA komplementarną w sensie Watsona-Cricka UUUCUC oraz oligonukleotyd RNA komplementarny na sposób Hoogsteena o sekwencji CU CUUU, gdzie U* oznacza analog 2'-SeMe urydyny.

Zadanie 11. Badania strukturalne trypleksów typu PS-DNA/2×RNA metodami jądrowego rezonansu magnetycznego (prof. W.J. Stec, doc. Z. Gdaniec).

Stosując metodę oksatiafosforanową zsyntezowano heksamer - stereozdefiniowany oligonukleotyd [All-R_p-PS]-d(GAGAAA). Przeprowadzono dwustopniową procedurę oczyszczania techniką HPLC otrzymując produkt w ilości 20 OD. Stosując metodę syntezy na nośniku stałym otrzymano także nić RNA komplementarną w sensie Watsona-Cricka UUUCUC oraz komplementarną na sposób Hoogsteena o sekwencji CUCUUU. Wszystkie oligomery przekształcono w sole sodowe stosując wymienniczkę jonową. Ich strukturę i czystość potwierdzono metodami MALDI-TOF MS, HPLC i PAGE. Sekwencje te wybrano na podstawie przeprowadzonych badań trwałości odpowiednich trypleksów w buforach o różnym składzie. Stwierdzono, że w 10mM buforze fosforanowym (pH7.2) zawierającym 0,1 mM EDTA i 10mM lub 100 mM NaCl, temperatury przejść fazowych wynoszą, odpowiednio, 31 i 37 °C, zatem są dostatecznie wysokie, aby w warunkach wykonywania pomiaru NMR (ok. 5-8°C) stężenie form niezasocjowanych było pomijalnie małe.

Zadanie 12.

Katalityczne kwasy nukleinowe oraz ich analogi jako narzędzia molekularne w biologii i biotechnologii oraz potencjalne terapeutyki w medycynie (prof. J. Ciesiołka i prof. B. Nawrot).

W celu zbadania mechanizmu podwyższonej aktywności deoksyrybozymów 10-23 zawierających wiązania tiofosforanowe w pozycji P1 i P8 przygotowano odpowiednie oligomery zawierające stereozdefiniowane dimery A_{PS}G (P1) oraz C_{PS}T (P8), gdzie PS jest wiązaniem tiofosforanowym o konfiguracji R_p lub S_p.

Dla uzyskania niehydrolizowalnych substratów deoksyrybozymów do badań strukturalnych zsyntetyzowano trzy chimeryczne oligonukleotydy, zawierające w miejscu hydrolizy dimery typu: G_{2'-OMe}P, GpU_{2'-OMe}, G_{2'-OMe}pU_{2'-OMe} oraz G_{2'-OMe}pT.

Kontynuowano badania nad opracowaniem efektywnej metody otrzymywania oligorybonukleotydów zawierających w wybranej pozycji stereozdefiniowane wiązanie tiofosforanowe. Wcześniej wykazano, że grupa tBDMsI (tert-butyldimetysililowa) oraz CEM (2-cyanoetyloxytetyloxy) nie są odpowiednie do osłony funkcji 2'-OH. Przygotowano odpowiednie substraty z osłoną funkcji 2'-OH za pomocą grupy triizopropylsilyloksymetylowej (TOM). Zsyntetyzowano diastereomerycznie czyste dimery C_{PS}G (TOM), które osłonięto na funkcji fosforanowej, sfosfitylowano na grupie 3'-OH i użyto do syntezy tiofosforanowych oligonukleotydów RNA o sekwencji substratu dla rybozomu typu *delta*. Metodą MALDI-TOF MS potwierdzono strukturę oligonukleotydu zawierającego wiązanie PS o konfiguracji R_p (m/z 6287, MW 6285).

Równolegle metodą amidofosforynową zsyntetyzowano substrat RNA dla rybozomu *delta*, zawierający w miejscu hydrolizy wiązanie tiofosforanowe. Wykorzystując technikę chromatografii jonowymiennej rozdzielono mieszaninę diastereomerów. Absolutną konfigurację atomu fosforu w wiązaniu tiofosforanowym obu diastereomerów przypisano na podstawie analizy chromatograficznej produktów ich hydrolizy enzymatycznej.

Na podstawie badań DSC i pomiarów synchrotronowych wyselekcjonowano warunki (bufor, stężenie oligonukleotydu, czynniki strącające, warunki temperaturowe), w których następuje krystalizacja deoksyrybozomu 10-23. Obecnie kontynuowane są prace nad krystalizacją kompleksu deoksyrybozomu i jego substratu w opracowanych warunkach.

Zadanie 13. Opracowanie enzymatycznej metody syntezy oligonukleotydów tiofosforanowych w oparciu o P-chiralne α-tiotrifosforany nukleozydów (prof. R.W. Adamiak i prof. B. Nawrot).

Metodą *Single Base Extension* scharakteryzowano specyficzność substratową dwóch polimeraz DNA - Klenow Fragment egzo+ (KF+) i Klenow. Fragment egzo- (KF-) w stosunku do substratów naturalnych i ich tiofosforanowych analogów dNTP_αS o zdefiniowanej konfiguracji na chiralnym atomie fosforu. Enzymy KF+ i KF- akceptują obydwa diastereomeryczne substraty dNTP-alfa S Sp i Rp, jednakże poziom inkorporacji diastereomeru Rp jest znacznie mniejszy i zróżnicowany w zależności od warunków prowadzenia reakcji (jeden substrat vs cztery substraty).

Zbadano możliwość enzymatycznej ligacji oligonukleotydów tiofosforanowych (6-merów) z zastosowaniem T4 RNA ligazy, która jest enzymem katalizującym tworzenie wiązania internukleotydowego 3'-5' pomiędzy „donorem” - oligonukleotydem z fosforanem na 5' końcu oraz „akceptorem” - oligonukleotydem z grupą hydroksylową na 3' końcu. Stwierdzono, że w przypadku oligonukleotydów tiofosforanowych, zawierających na 5' końcu grupę fosforanową lub tiofosforanową, aktywność enzymu jest całkowicie zahamowana.

Zadanie 14. Synteza nukleozydów, nukleotydów i oligonukleotydów o właściwościach terapeutycznych (profesorowie R. Kierzek, W.J. Stec, B. Nawrot)

Zastosowano modyfikowany rybonukleozyd 2,6-diaminopuryny (2,6-DAP) i nukleozyd LNA 2,6-DAP do modyfikacji cząsteczek siRNA. Zsyntetyzowano 11 modyfikowanych oligonukleotydów RNA posiadających na 3'-końcu nici antysensowej i/lub 5'-końcu nici sensowej w/w modyfikowane jednostki. Aktywność tych dupleksów została zbadana w systemie podwójnej fluorescencji w ramach realizacji projektu ICGEB.

W roku 2006 zsyntetyzowano koniugaty fosforylowanych i tiofosforylowanych deoksyrybonukleozydów takich jak AZT, d4T, 2',3'-dideoksyinozyna, 2',3'-dideoksyadenozyna z benzamidem, nikotynamidem, prolinamidem oraz fenyloalanoilamidem. Ze względu na doniesienia literaturowe (Wagner C.R. et al, *Molecular Pharmaceutics* 2007, 4, 208) iż białko Hint preferuje jako substraty amidofosforanowe pochodne rybonukleozydów, otrzymano koniugat fosforylowanej i tiofosforylowanej adenozyiny z prolinamidem. Badania ich zdolności substratowej w odniesieniu do fosforamidazy Hint wykazały, że wiązanie P-N hydrolizowane jest wyłącznie w koniugacie prolinamidowej pochodnej fosforylowanej adenozyiny.

Działalność w ramach sieci naukowej MANAR – Nowe materiały warstwowe o kontrolowanej architekturze i funkcjonalności (kierownik sieci – prof. dr Z. Adamczyk, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN)

Kierownik tematu-prof. dr Stanisław Słomkowski

Celem sieci MANAR jest intensyfikacja badań statutowych w wyniku rozwoju współpracy między uczestniczącymi zespołami.

Przeprowadzono badania dotyczące koloidalnych kryształów fotonicznych. Opracowano sposób modyfikacji powierzchni mikrosfer polistyrenowych umożliwiającą upakowanie cząstek w trójwymiarowe kryształy koloidalne. Z kryształów tych otrzymano struktury typu siatek dyfrakcyjnych, odbijające pod wybranymi kątami światło o określonej długości fali.

Wykorzystując wyposażenie Inst. Katalizy i Fizykochemii Powierzchni (IKFP – partner sieci) przeprowadzono badania elipsometryczne struktury warstw ciekłokrystalicznych nabudowywanych na powierzchni krzemu.

Wspólnie z zespołem IKFP przeprowadzono badania struktury warstwy owierzchniowej płytek szklanych modyfikowanych na drodze szczepienia na płytkach poli(tlenku etylenu) i szczepienia z płytek polilaktydu. Oznaczono energię powierzchniową tak modyfikowanych płytek. Wyniki tych badań są przydatne do projektowania modyfikacji krzemionkowych wypełniaczy używanych do wytwarzania rusztowań do hodowli komórkowych.

Sprawozdanie z realizacji projektu LEA

Zadanie 1. Prace nad syntezą pochodnych fosfatryhydrazynoadamantanu (O,S-NR) oraz mono- i dikationowych soli (Kierownicy zadania: prof. dr hab. M. Mikołajczyk, dr M. Zabłocka)

Aromatyczne fluoropochodne są znaczącą grupą związków organicznych. Ze względu na dużą aktywność biologiczną mają szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym i rolnictwie.

Pochodne te można otrzymać przez wymianę atomu chloru, bromu w łatwo dostępnych związkach aromatycznych na atom fluoru. Reakcje wymiany prowadzi się zwykle używając kationowych katalizatorów fosforowo-azotowych (PNP)⁺ (Halex-reaction). W ramach współpracy naukowej LEA opracowano nową grupę ligandów monomerycznych i dendrytycznych. Katalizatory te zostały zastosowane w reakcjach wymiany halogenów w związkach organicznych.

Pochodne fluoro-aromatyczne otrzymane zostały z bardzo dobrymi wydajnościami chemicznymi.

Zastosowanie nowych katalizatorów pozwala na prowadzenie procesów w łagodniejszych warunkach niż dotąd opisane w literaturze.

Zadanie 2. Modyfikacja pierwotnego pokrycia (ligandu) umożliwiająca funkcjonalizację NCz Au i uzyskanie optycznie modyfikowanych i fotoreaktywnych NCz. (kierownik zadania prof. dr A. Gałęski)

Przeprowadzono syntezę ligandów disiarczkowych o właściwościach fotochromowych w celu dalszego ich zastosowania do syntezy fotoaktywnych nanocząstek złota. Tak otrzymane NCz wykazywały różną zdolność do agregacji w zależności od indukowanej światłem formy fotochromowej.

Zadanie 3.1. Określenie stabilności i rozpuszczalności dendrymerów i oligonukleotydów w podłożach komórkowych (tj. RPMI 1640, Dulbecco's MEM, OPTI MEM) i innych odczynnikach stosowanych do hodowli komórkowych (surowica FBS, PBS, HBSS, woda) (Kierownik zadania prof. dr B. Nawrot)

Zbadano rozpuszczalność dendrymeru YW_060 o masie cząsteczkowej 6704 w roztworach: PBS (bufor fosforanowy), woda, podłoże hodowlane komórek RPMI 1640 z dodatkiem 10% lub 20% FBS i w OPTI MEM (podłoże hodowlane zredukowane, bez surowicy). Stwierdzono, że w roztworach o wyższym stężeniu (1 mM i 100 μM) w wodzie i w PBS w następuje krystalizacja dendrymeru, natomiast w niższych stężeniach związków jest rozpuszczalny. W roztworach z surowicą w wyższych stężeniach obserwowano krystalizację, a w niższych zmętnienie. W OPTI MEM krystalizacja następowała nawet w najniższym stężeniu.

Zadanie 3.2. *Badania struktury i stabilności kompleksu oligonukleotyd-dendrymer.* (Kierownik zadania prof. dr B. Nawrot)

Zbadano właściwości fluorescencyjne dendrymeru YW_060 w wodzie i PBS w stężeniu 1 μM . Wyznaczono długość fali wzbudzenia (250 nm) i emisji (498 nm). Stosując model podwójnej fluorescencji stwierdzono, że dendrymer YW_060 wprowadza plazmidowe DNA do komórek Hela i A549 w sposób mniej wydajny niż odczynnik kontrolny (lipofektamina). Wykazano, że cytotoksyczność dendrymeru jest wyższa dla komórek linii A549 i zależy od czasu inkubacji i stężenia użytego dendrymeru.

Zadanie 4. *Synteza optycznie czynnych azyrydyn w reakcji optycznie czynnego fosfinylokarbenu z iminami* (Kierownik zadania: prof. dr hab. M. Mikołajczyk)

Prowadzono prace nad usuwaniem chiralnej grupy diaminowej z atomu fosforu w produktach cyklopropanowania olefin optycznie czynnym fosfinylokarbenem. Liczne próby zakończyły się niepowodzeniem. Podobnie reakcja fosfinylokarbenu z iminami nie prowadziła do oczekiwanych azyrydyn. Identyfikacja powstających produktów jest w toku.

Zainicjowano prace nad syntezą nowego optycznie czynnego ylidu α -fosforylosulfoniowego, w którym grupa fosforylowa związana jest z optycznie czynną diamina. Strukturę otrzymanej soli tetrafluoroboranowej potwierdzono metodą rentgenograficzną.

Zadanie 5. *Badania osadzania dendrymerów na wybranych podłożach na granicy faz ciało stałe – ciecz – powietrze.* (Kierownik zadania prof. dr S. Słomkowski)

Wykorzystując metody AFM zbadano morfologie układów dendrymerów (dendrymery fosforoorganiczne otrzymane w zespole prof. J.-P. Majorala) osadzanych na podłożu z miki. Procesy osadzania przeprowadzono w układach ze statycznym podłożem. Roztwory dendrymerów o kontrolowanych stężeniach były наносzone na mikę. Analizowano struktury powstające podczas wysychania rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalniki stosowano wodę i etanol. Przeprowadzono również badania w układzie dynamicznym, gdy płytka miki była wyciągana z roztworu dendrymerów z kontrolowaną szybkością. Na podstawie analizy obrazów AFM przeprowadzono porównanie stopnia upakowania w układach, w których za porządkowanie cząsteczek odpowiedzialne jest przemieszczanie się warstwy granicznej wysychającej kropli roztworu oraz w układach, w których na porządkowanie osadzanych cząsteczek wpływa przemieszczanie się menisku roztworu po powierzchni wyciąganej płytki miki.

Inna grupa zagadnień badanych w ramach tego dotyczyła otrzymywania rusztowań do hodowli osteoblastów. Celem badań było wyjaśnienie możliwego wpływu obecności dendrymerów fosforoorganicznych dostarczonych z laboratorium prof. J.-P. Majorala na aktywność biologiczną osteoblastów. Badania podjęto w związku z wynikami wcześniejszych prac wskazujących na aktywację aktywności biologicznej różnych typów komórek pod działaniem wspomnianych dendrymerów. W naszych badaniach stwierdziliśmy, że kontakt osteoblastów z powierzchniami pokrytymi dendrymerami w niewielkim stopniu powoduje zmniejszenie przeżywalności komórek.

Zadanie 6. *Zbadanie wpływu cieczy jonowej na polimeryzację ATRP wobec nowych układów katalitycznych.* (kierownik zadania prof. dr P. Kubisa)

Opracowano metodę otrzymywania nowej grupy imidazoliowych cieczy jonowych, w których atom wodoru w pozycji 2- pierścienia imidazoliowego jest zastąpiony grupą $-\text{CH}_2-\text{OH}$. Te nowe cieczy jonowe otrzymuje się w reakcji chlorku 1-alkilo-3-metyloimidazoliowego z paraformaldehydem. Znane metody wymiany anionu umożliwiają otrzymanie tej grupy cieczy jonowych z różnymi anionami. Metoda jest przedmiotem zgłoszenia patentowego „Nowe imidazoliowe cieczy jonowe i sposób ich wytwarzania” (P. Kubisa, T. Biedroń), zgłoszenie P-383323 z dn 11.09.2007) oraz publikacji: „Synthesis of imidazolium ionic liquid containing hydroxymethyl substituent at 2-position of imidazolium ring” (przyjęta do druku w Polish Journal of Chemistry). Badany będzie wpływ zmiany budowy cieczy jonowej na polimeryzację ATRP wobec nowych układów katalitycznych.

Zadanie 7. *Synteza cyklicznych związków zawierających chiralny układ 2,2'-bifosforu i optycznie czynne ugrupowania diolu, diaminy i amino alkoholu.* (Kierownik zadania: prof. dr hab. M. Mikołajczyk)

W roku sprawozdawczym otrzymano optycznie czynne P,P-disulfidy 2,2'-bifosforu i wykorzystano je jako nowe chiralne ligandy katalizatorów palladowych w reakcjach asymetrycznego allilowego podstawienia przy użyciu anionu malonianu dietylowego. Produkty asymetrycznego allilowania otrzymano z bardzo dobrą wydajnością i nadmiarem enancjomerycznym do 73%. Otrzymane wyniki przesłano w formie publikacji do Dalton Transactions.

Zadanie 8. *Opracowanie warunków syntezy enancjomerycznie czystych kompleksów metali z ylidem sulfinylofosfoniowym* (Kierownik zadania: prof. dr hab. M. Mikołajczyk)

Kontynuowane były prace związane z syntezą enancjomerycznie czystych kompleksów rodowych wywodzących się z fosfino-fosfoniowych ylidów z chiralną grupą sulfinylową oraz badania ich właściwości chemicznych i katalitycznych. W ramach prac zsyntetyzowano 2 nowe kompleksy poprzez wymianę ligandu

przy atomie metalu jak również otrzymano nowy typ chiralnego yliidu ($P(V)=C(Rh)S(O)Tol-p$) w wyniku deprotonacji odpowiedniego kompleksu rodowego.

Kontynuowano badania nad reaktywnością różnych ligandów bisfosfinowych wobec siarczkowego kompleksu boranu. Na podstawie obliczeń zaproponowano najbardziej prawdopodobny model stanu przejściowego tworzącego się podczas redukcji halogenków alkilowych za pomocą monoadduktu boranowego 1,8-bisfosfinonaftylu.

Zadania 9.1. i 9.2. Synteza obu diastereomerów dimeru $d(G_{PMe}T)$ metodami wcześniej opracowanymi w ilości ok 500 mg każdy. Opracowanie syntezy odpowiednio zabezpieczonego 5'-DMT- $d(CGAC)$ na dużą skalę. (Kierownik zadania prof. dr W.J. Stec)

Stosując metodą blokową wykonano syntezę oligonukleotydów chimerycznych o sekwencji $d(G_{PMe}TCGAC)$ do badania mechanizmu reakcji uszkodzeń DNA. Wykonano syntezę w roztworze na skalę >500 mg odpowiednich heksanukleotydów z wbudowaną modyfikacją metanofosfonianową.

Zadanie dodatkowe (W.J. Stec, J. Baraniak)

W ramach współpracy z dr Vania Bernardes Genisson zsyntezowano i przekazano do badań koniugaty tiofosforylowanej i fosforylowanej adenozyne z izonikotynamidem, jako potencjalne inhibitory reduktazy mykobakteryjnej

INNE ZLECENIA

Zlecenie AGH (Umowa nr 501 81/AGH) pt.: „Synteza nowych cyklosiloksanów i silseskwioxanów sfunkcjonalizowanych grupami alkoksylilowymi”.

Opracowanie metody syntezy cyklicznych alkoksymetylosiloksanów.

Opracowanie metody syntezy polisilseskwioxanów z użyciem cyklicznych alkoksymetylosiloksanów.

Opracowanie metody syntezy cyklicznych (alkoksymetylo)(dimetylo)siloksanów.

Opracowanie metody syntezy nowych siloksanów drabinkowych.

Zlecenie Instytutu Farmaceutycznego (umowa nr 1/B/2007/C – ZCHB/IF-1/2007, zawarta w dniu 19.01.2007r.) pt.: „Synteza koniugatów gemcytabiny z N-fosforylowanymi amidami kwasów karboksylowych”

Zsyntezowano 5'-O-[N-(benzoilo)amidofosforylo]-gemcytabinę (1 gram) oraz 5'-O-[N-(nikotylo)amidofosforylo]-gemcytabinę (0,1 g) na drodze utleniania odpowiednich pochodnych tiofosforanowych.

Badania finansowane przez firmy zagraniczne

Realizacja umów zawartych z Momentive Perspective Materials, PPG, DSM.

SPRAWOZDANIE
ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

Wymiana osobowa

Wymiana osobowa

W 2007 roku w CBMiM PAN przebywało 29 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)

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 2007 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 28 prac.

SPIS

PUBLIKACJI, REFERATÓW, KOMUNIKATÓW

PRACE OPUBLIKOWANE

Spis publikacji wydrukowanych w 2007 r.:

(z prawej strony tytułu czasopisma podano **wartość IF'2006**)

IF'2006

a. Monografie, syntezy, podręczniki:

1. P. Kielbasiński, Mikołajczyk
Chiral Heteroatom-containing Compounds
"Future Directions in Biocatalysis", T. Matsuda (Ed.) Elsevier, Amsterdam 2007, pp. 159-203
2. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, P. Łyżwa, A. Zając, M. Mikołajczyk
Product Class 1: Alkanesulfonic Acids and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.1, pp. 17-122
3. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk
Product Class 9: Alkanesulfenic Acids and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.9, pp. 543-572
4. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk
Alkaneselenonic Acids and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.14, pp. 903-907
5. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk
Alkanetelluronic Acids and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.27, p. 1109
6. A. Skowrońska, K. Owsianik
Quinquevalent Phosphorus Acids
Organophosphorus Chem., **36**, 135-183 (2007)
7. J. Drabowicz, J. Lewkowski, W. Kudelska, T. Girek
Acyclic Dialkyl Sulfones and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.2, pp. 123-185
8. J. Drabowicz, J. Lewkowski, W. Kudelska, T. Girek
Acyclic Dialkyl Selenones and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.15, pp. 909-914
9. J. Drabowicz, J. Lewkowski, W. Kudelska, T. Girek
Acyclic Dialkyl Tellurones and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.28, pp. 1111-1116
10. J. Drabowicz, J. Lewkowski
1,2-Oxathietanes and Derivatives
Science of Synthesis vol. ed. N. Kambe G. Thieme Verlag Stuttgart/New York 2007/2008, vol. 39, chapter 39.12.2, pp. 711-725
11. S. Penczek, A. Duda, P. Kubisa, S. Słomkowski
Ionic and Coordination Ring-opening Polymerization
In Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler Eds., Vol.1, chapter. 4, 103-159, WILEY-VCH Verlag, Weinheim 2007
12. M. Cypryk
General Review on Polysiloxane Synthesis
Inorganic Polymers, ed. R. DeJaeger i M. Gleria, NOVA Science Publishers 2007, Chapt. 1, str. 1-58

b. Artykuły przeglądowe:

1. J. Drabowicz, W. Kudelska, A. Łopusiński, A. Zając
The Chemistry of Phosphinic and Phosphinous Amid Derivatives Containing t-Butyl Group as a Single Bulky Substituent: Synthetic, Mechanistic and Stereochemical Aspects
Current Organic Chemistry, **11**, 3-15 (2007) 3,232
2. M. Zabłocka, J.-P. Majoral
Synthesis of Phosphorus Ligands from Zirconium Reagents
Current Organic Chemistry, **11**, 49-60 (2007) 3,232
3. J. Drabowicz, A. Zając, D. Krasowska, B. Bujnicki, B. Dudziński, M. Janicka, M. Mikołajczyk, M. Chmielewski, Z. Czarnocki, J. Gawroński
Chiral Sulfur Containing Structures: Selected Synthetic and Structural Aspects
Heteroatom Chemistry, **18**, 527-536 (2007) 0,838
4. Z. H. Kudzin, A. Kotyński, M. H. Kudzin, J. Drabowicz
Trifluoroacetic Anhydride - Sodium Iodide Reagent. Nature and Application
Arkivoc, 112-171 (2007) 0,800
5. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Zając
Advances in the Synthesis of Chiral Sulphinyl Derivatives
Speciality Chemicals Magazine, **27**, 34-37 (2007)
6. B. Nawrot, E. Gaggelli
Understanding the chemical mechanisms of life
Nat. Chem. Biol., 2007, **3**(12):745-749 12,409
7. R. Karczmarek, K. Kulik, J. Baraniak,
Chemiczno-enzymatyczna strategia konstrukcji proleków nukleozydowych.
Wiad. Chem., **61**, 417-443 (2007)
8. P. Guga
P-Chiral Oligonucleotides in Biological Recognition Processes
Curr. Top. Med. Chem., **7**, 695-713 (2007) 4,167
9. S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Słomkowski
Living ring-opening polymerization of heterocyclic monomers
Progress in Polymer Sci., **32**, 247-282 (2007) 14,818
10. A. Galeski, E. Piorkowska
Polymer nanocomposites with layered silicates.
Polimery, **52**, 323-328 (2007) 1,137
11. W. A. Stańczyk, A. Szelaąg, A. M. Wróbel
Mesogenic monolayers on silicon surface
Supramolecular Chemistry and Advanced Materials (wyd. W. Macyk, K. Szaciłowski), UJ, Kraków, 2007, str.58-61
12. M. Cypryk
Zastosowanie spektroskopii ²⁹Si NMR do badań polimerów krzemooorganicznych
Polimery, **52(10)** 39-45 (2007) 1,137
13. J. Chojnowski
Silicone resins
McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, 10th ed, **16**, 489-492 (2007)
14. S. Słomkowski
Biodegradable polyesters for tissue engineering
Macromolecular Symposia, 253, 47-58 (2007) 0,913 (IF'05)
15. S. Olejniczak, S. Kaźmierski, P. K. Pallathadka, M. J. Potrzebowski
Review Advances of High-Resolution Solid State NMR Spectroscopy in Structural Studies of Polymer Nanocomposites
Polimery, **10**, (713-721), 2007 1,137

c. Artykuły naukowe:

1. P. Bałczewski, B. Bachowska, T. Białas, R. Biczak, W. M. Wieczorek, A. Balińska
Synthesis and Phytotoxicity of New Ionic Liquids Incorporating Chiral Cations and/or Chiral Anions
J. Agric. Food Chem., **55**, 1881-1892 (2007) 2,322
2. W. H. Midura, J. A. Krysiak, M. W. Wieczorek, A. Filipczak
Synthesis and Selected Transformations of Optically Active Cyclopentenyl Sulfoxides: New Approach to Optically Active Cyclopentenones
Polish Journal of Chemistry, **81**, 211-223 (2007) 0,491
3. A. E. Diaz-Alvarez, P. Crochet, M. Zabłocka, V. Cadierno, C. Duhayon, J. Gimeno, J.-P. Majoral
Half-sandwich Ruthenium (II) Complexes Containing a Tricyclic β -Aminophosphine Ligand: Catalytic Activity in Diels-alder Reactions
Polyhedron, **26**, 933-940 (2007) 1,843
4. M. Koprowski, A. Skowrońska, M. L. Główska, A. Fruziński
Fully Regio- and Endo-Stereoselective Synthesis of New Polycyclic Allylic Sulfides via a Diels-Alder Reaction. Synthetically Useful Transformations of These Sulfides
Tetrahedron, **63**, 1211-1228 (2007) 2,817
5. P. Łyżwa, A. Jankowiak, M. Kwiatkowska, M. Mikołajczyk, P. Kielbasiński, A. Betz, P.-A. Jaffres, A.-C. Gaumont, M. Gulea
Diastereoselective Michael Additions to α,β -Unsaturated Phosphonates in the Thiolane Series
Tetrahedron Lett., **48**, 351-355 (2007) 2,509
6. M. Mikołajczyk, W. Perlikowska
Synthesis of 3-Phosphorylmethyl cycloalkenones by Forced Conjugate Addition of α -Phosphonate Carbanions to Cyclic Enones
Synthesis, 1225-1229 (2007) 2,333
7. P. Bałczewski, A. Szadowiak, A. Bodzioch, T. Białas, W. M. Wieczorek, M. Szyrej
The Difference in Reactivity of (-)-Mono- and Dimethyl vs. Diethyl Alkylphosphonates in the α -Lithiation Reaction: Carbanionic Synthesis of Unknown (-)-Dimethyl 1-iodoalkylphosphonates and Their First Use in the Radical Iodine Atom Transfer Addition (I-ATRA) and Cyclisation (I-ATRC) Reaction
J. Organomet. Chem., **692**, 997-1009 (2007) 2,332
8. W. H. Midura
Highly Stereoselective Aziridination of Imines with (S)-Dimethylsulfonium-(p-Tolylsulfinyl) Methylide
Tetrahedron Lett., **48**, 3907-3910 (2007) 2,509
9. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Mikołajczyk, M. Szyrej, M. W. Wieczorek, R. Wijtman, F. P. J. T. Rutjes
Enzyme-promoted Desymmetrisation of Prochiral Bis(cyanomethyl) Sulfoxide
Advanced Synthesis and Catalysis, **349**, 1387-1392 (2007) 4,762
10. J. Szawkało, S. J. Czarnocki, A. Zawadzka, K. Wojtasiewicz, A. Leniewski, J. K. Marin, Z. Czarnocki, J. Drabowicz
Enantioselective Synthesis of some Tetrahydroisoquinoline and Tetrahydro- β -Carboline Alkaloids
Tetrahedron: Asymmetry, **18**, 406-413 (2007) 2,468
11. E. Krawczyk-Sójka, M. Koprowski, J. Łuczak
A Stereoselective Approach to Optically Active Butenolides by Horner-Wadsworth-Emmons Olefination Reaction of α -Hydroxy Ketones
Tetrahedron: Asymmetry, **18**, 1780-1787 (2007) 2,468
12. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Kwiatkowska, M. Mikołajczyk, W. M. Wieczorek, M. Szyrej, L. Sieroń, F. P. J. T. Rutjes
Enzyme-promoted Desymmetrisation of Prochiral Bis(cyanomethyl)phenylphosphine Oxide
Tetrahedron: Asymmetry, **18**, 2108-2112 (2007) 2,468
13. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Mielniczak
A New Chiral Bithiophene Based on Derivatization of 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Diol
Polish Journal of Chemistry, **81**, 1983-1985 (2007) 0,491
14. C. V. Stevens, E. Van Meenen, K. G. R. Masschelein, K. Moonen, A. De Blicq, J. Drabowicz
One-Pot Tandem 1,4-1,2-Addition of Phosphites to α,β -Unsaturated Hydrazones
Synlett, 2549-2552 (2007) 2,838

15. B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, B. Rębowska, G. Nowak, W. J. Stec
Mapping of the functional phosphate groups in the catalytic core of deoxyribozyme 10–23 B
FEBS Journal, 274, 1062–1072 (2007) 3,033
16. M. Wójcik, M. Cieślak, W. J. Stec, J. W. Goding, M. Koziolkiewicz
Nucleotide Pyrophosphatase/Phosphodiesterase is Responsible for Degradation of Antisense Phosphorothioate Oligonucleotides
Oligonucleotides, 17, 134-145 (2007) 2,808
17. P. Guga, M. Boczkowska, M. Janicka, A. Maciaszek, S. Kuberski, W. J. Stec
Unusual Thermal Stability of RNA/[R_p-PS]-DNA/RNA Triplexes Containing a Homopurine DNA Strand
Biophys. J., 92, 2507-2515 (2007) 4,757
18. A. Krakowiak, R. Kaczmarek, J. Baraniak, M. Wieczorek, W. J. Stec
Stereochemistry of rHint1 hydrolase assisted cleavage of P-N bond in nucleoside 5'-O-phosphoramidothioates
Chem. Commun., 2163-2165 (2007) 4,521
19. L. A. Wozniak, M. Góra, W. J. Stec
Chemoselective Activation of Nucleoside 3'-O-Methylphosphonothioates with 1,3,5-Triazinyl Morpholinium Salts
J. Org. Chem., 72, 8584-8587 (2007) 3,790
20. T-F Chou, J. Baraniak, R. Kaczmarek, X. Zhou, Cheng J., B. Ghosh, C.R. Wagner
Phosphoramidate Pronucleotides: A Comparison of the Phosphoramidase Substrate Specificity of Human and Escherichia coli Histidine Triad Nucleotide Binding Proteins.
Mol. Pharm., 4, 208-217 (2007) 4,469
21. P. Guga, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Rębowska, G. Nowak
Hoogsteen Paired Homopurine [RP-PS]-DNA and Homopyrimidine RNA Strands Form a Thermally Stable Parallel Duplex
Biophys. J., 93, 3567-3574 (2007) 4,757
22. K. Stec-Michalska, L. Pęczek, A. Krakowiak, B. Michalski, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, G. Klupińska, B. Nawrot
Expression of somatostatin receptor subtype 3 in the gastric mucosa of dyspeptic patients in relation to Helicobacter pylori infection and a family history of gastric cancer
J. Gastroenterol Hepatol., Aug 7, (2007) 1,785
23. K. Stec-Michalska, L. Pęczek, B. Michalski, A. Krakowiak, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, M. Jarosińska-Wiśniewska, B. Nawrot
Somatostatin receptor subtype 3 (SSTR3) mRNA level in gastric mucosa of patients with dyspepsia
Pol. Merk. Lek., 22, 341-345 (2007)
24. K. Sipa, E. Sochacka, J. Kaźmierczak-Barańska, M. Maszewska, M. Janicka, G. Nowak, B. Nawrot
Effect of base modifications on structure, thermodynamic stability and gene silencing activity of short interfering RNA.
RNA, 13, 1301-1316 (2007) 5,111
25. B. Knobloch, H. Sigel, A. Okruszek, R.K.O. Sigel
Metal-Ion Coordinating Properties of the Dinucleotide 2'-Deoxyguanylyl(5'→3')-2'-deoxy-5'-guanylate, d(_pG_pG)³⁻. Isomeric Equilibria Including Macrochelated Complexes Relevant for Nucleic Acids
Chem. Eur. J., 13, 1804-1814 (2007) 5,015
26. L. Chęcińska, A.J. Rybarczyk-Pirek, Z.H. Kudzin, A. Okruszek
O-Phenyl (triphenylphosphoniomethyl)phosphonate phenol solvate: supramolecular structure generated by O-H...O, C-H...O and C-H...π(arene) hydrogen bonds
Acta Crystallogr. C, 2007, 504-6 0,896
27. D. Shcharbin, M. Janicka, M. Wasiak, B. Palecz, M. Przybyszewska, M. Zaborski, M. Bryszewska
Serum albumins have five sites for binding of cationic dendrimers
Bioch. Biophys. Acta (BBA) - Proteins & Proteomics, 1774, 946-951 (2007) 3,311
28. P. Wojcik; M. Wojcik
Response of Mature Phosphorus-Deficient Apple Trees to Phosphorus Fertilization and Liming
J. Plant Nutr., 30, 1623-1637 (2007) 0,441

29. M. Baško, P. Kubisa
Polyester oligodiols by cationic AM copolymerization of L,L-lactide and caprolactone initiated by diols
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem, **45**, 3090-3097 (2007) 3,405
30. M. Bednarek, K. Jankova, S. Hvilsted
Novel polymers based on atom transfer radical polymerization of 2-methoxyethyl acrylate
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem, **45**, 333-340 (2007) 3,405
31. T. Biedroń, P. Kubisa
Chain transfer to ionic liquid in an anionic polymerization of methyl methacrylate
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem, **45**, 4168-4172 (2007) 3,405
32. T. Biela
Stereocomplexes of Star-Shaped Poly((R)-lactide)s and Poly((S)-lactide)s Bearing Various Number of Arms. Synthesis and Thermal Properties
Polimery, **52**, 106- 116 (2007) 1,137
33. A. Duda, A. Kowalski
Zdolność do Polimeryzacji Cyklicznych Estrów Alifatycznych
Polimery, **52**, 487-495 (2007) 1,137
34. M. Florczak, A. Kowalski, J. Libiszowski, K. Majerska, A. Duda,
Application of the ²⁷Al NMR Spectroscopy to Studies of Polymerization Mechanisms
Polimery, **52**, 722-729 (2007) 1,137
35. M. Florczak, J. Libiszowski, J. Mosnacek, A. Duda, S. Penczek
L,L-Lactide and ε-caprolactone Block Copolymers by a 'Poly(L,L-lactide) First' Route
Macromol. Rapid Commun., **28**, 1385-1391 (2007) 3,164
36. K. Kaluzynski, J. Pretula, S. Penczek
Poly(ethylene glycol)-b-phosphorylated polyglycidols as CaCO₃ crystal growth modifiers. II. Macromolecular architecture versus the crystal size and shape and crystallization inhibition
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **45**, 90-98 (2007) 3,405
37. A. Kowalski, J. Libiszowski, K. Majerska, A. Duda, S. Penczek
Kinetics and Mechanism of ε-Caprolactone and L,L-Lactide Polymerization Initiated With Zinc Octoate And Aluminum tris-Acetylacetonate: The Next Proofs For The General Alkoxide Mechanism And Synthetic Applications
Polymer, **48**, 3952-3960 (2007) 2,773
38. G. Lapienis
The Influence of Precursor's Length and [diepoxide]₀/[MPEG]₀ Ratio on Poly(ethylene glycol) Star Formation. The Quantitative Conversion of Both Precursors
J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **45**, 5017-5021 (2007) 3,405
39. S. Maria, T. Biedroń, R. Poli, P. Kubisa
Atom transfer radical polymerization of methyl acrylate with molybdenum halides as catalysts in ionic liquids
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 278-281 (2007) 1,306
40. S. Penczek, K. Kaluzynski, J. Pretula
Addition of H₃PO₄ to Diglycidyl Ethers of Bisphenol A: Kinetics and Products Structure
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 246-254 (2007) 1,306
41. M. A. Tesdelen, Y. Yagci, A. L. Demirel, T. Biedroń, P. Kubisa
Synthesis and characterization of block-graft copolymers poly(epichlorohydrin-b-styrene)-g-poly(methyl methacrylate) by combination of activated monomer polymerization, NMP and ATRP
Polym. Bull., **58**, 653-663 (2007) 0,969
42. A. Pawlak
Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene
Polymer, **48**, 1397-1409, 2007 2,773
43. E. Lezak, Z. Bartczak
High-strain Deformation of Various Polyethylenes in the Plane-strain Compression At High Temperatures
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 14-24 (2007) 1,306

44. E. Lezak, Z. Bartczak
Plastic Deformation of the γ Phase Isotactic Polypropylene in Plane-Strain Compression at Elevated Temperatures
Macromolecules, **40** (14), 4933-4941 (2007) 4,277
45. R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, M. Mucha
Influence of thermal history on nonisothermal crystallization of poly(L-lactide)
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 282-290 (2007) 1,306
46. R. Masirek, Z. Kulinski, D. Chionna, E. Piorkowska, M. Pracella
Composites of Poly(L-lactide) with Hemp Fibers. Morphology, Thermal and Mechanical Properties
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 255-268 (2007) 1,306
47. M. Kozłowski, R. Masirek, E. Piorkowska and M. Gazicki-Lipman.
Biodegradable blends of poly(L-lactide) and starch
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 269-277 (2007) 1,306
48. R. Nowacki, E. Piorkowska
Influence of solid particles on cavitation in poly(methylene oxide) during crystallization
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 1053–1062 (2007) 1,306
49. J. Golebiewski, A. Galeski
Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA
Composites Sci. Techn., **67** (2007) 3442–3447 2,027
50. M. Pluta, M. Murariu, A.D. Ferreira, M. Alexandre, A. Galeski, P. Dubois
Poly(lactide) compositions. II. Correlation between morphology and main properties of PLA/calcium sulfate composites
J. Polym. Sci., Part B-Polym. Phys., **45** (19): 2770-2780, 2007 1,622
51. M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux
Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties
Europ. Polym. J., **43** (7): 2819-2835, 2007 2,113
52. M. Pluta, A. Galeski
Plastic deformation of amorphous Poly(L/DL-lactide): Structure evolution and physical properties
Biomacromolecules, **8** (6): 1836-1843, 2007 3,664
53. A. Douillard, C. Hakme, L. David, I. Stevenson, G. Boiteux, G. Seytre, T. Kazmierczak, A. Galeski
Morphology and texture development of uniaxially stretched poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)
J. Appl. Polym. Sci., **103** (1): 395-401 JAN 5 2007 1,306
54. A. Mierczynska, M. Mayne-L'Hermite, G. Boiteux, J.K. Jeszka
Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/UHMWPE composites prepared by filler prelocalisation method
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 158-168 (2007) 1,306
55. P. Polanowski, J.K. Jeszka
Microphase separation in two dimensional athermal polymer solutions on a triangular lattice
Langmuir, **23**, 8678-8680 (2007) 3,902
56. A. Tracz, T. Makowski, S. Masirek, W. Pisula, YH. Geerts
Macroscopically aligned films of discotic phthalocyanine by zone casting
Nanotechnology, **18**, art. no. 485303 (2007) 3,037
57. I. Blaszczyk-Lezak, A.M. Wrobel, M.P.M. Kivitorma, U. Vayrynen, A. Tracz
Silicon carbonitride by remote microwave plasma CVD from organosilicon precursor: Growth mechanism and structure of resulting Si:C:N films
Applied Surface Science, **253**, 7211-7218 (2007) 1,436
58. P. Miskiewicz, A. Rybak, J. Jung, I. Glowacki, W. Maniukiewicz, A. Tracz, J. Pflieger, J. Ulanski, K. Mullen
One-step Method of Producing Uniaxially Oriented Layers of Organic Discotic Molecules for Field-Effect Transistors
Nonlinear Optics and Quantum Optics, **37**, 207–218 (2007)

59. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska
Silicon carbonitride thin film coatings fabricated by remote hydrogen-nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a single source precursor: Growth process, structure and properties of the coatings
J. Appl. Polym. Sci., **105**, 122-129 (2007) 1,306
60. I. Błaszczak-Łęzak, A. M. Wróbel
Silicon carbonitride by remote hydrogen plasma chemical vapor deposition from organosilicon precursor: Physical and mechanical properties of deposited Si:C:N films
Appl. Surf. Sci., **253**, 7404-7411 (2007) 1,436
61. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak
Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD of Silicon Carbonitride Films From a Tetramethyldisilazane Source. Part 1. Characterization of the Process and Structure of the Films
Chem. Vap. Deposition, **13**, 595-600 (2007) 1,679
62. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak
Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD of Silicon Carbonitride Films From a Tetramethyldisilazane Source. Part 2. Compositional and Structural Dependencies of Film Properties
Chem. Vap. Deposition, **13**, 601-608 (2007) 1,679
63. T. Basinska, L. Kergoat, C. Mangeney, M. M. Chehimi, S. Słomkowski
Poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres for the preparation of novel photonic crystals
e-Polymers, **087**, 1-10 (2007) 0,934
64. M. Cypryk, B. Delczyk, P. Pospiech, K. Strzelec
Modyfikacje polimerów siloksanowych
Polimery, **52(7-8)**, 12-18 (2007) 1,137
65. E. Schirmmacher, B. Wängler, M. Cypryk, G. Bradtmöller, M.I Eisenhut, K. Jurkschat, R. Schirmmacher
Synthesis of p-(Di-tert-butyl[18 F]fluorosilyl)benzaldehyde ([18 F]SiFA-A) with High Specific Activity by Isotopic Exchange: A Convenient Labeling Synthone for the 18 F-Labeling of N-amino-oxy Derivatized Peptides
Bioconjugate Chem., **18**, 2085 (2007) 3,823
66. M. Cypryk, J. Chojnowski, J. Kurjata
Tertiary Silyloxonium Ions in the Ring-Opening Polymerization (ROP) of Cyclosiloxanes - Cationic ROP of Octamethyltetrasiloxane-1,4-dioxane
The Science and Technology of Silicones and Silicone-Modified Materials, S. J. Clarson, J. J. Fitzgerald, M. J. Owen, S. D. Smith, M. E. Van Dyke (eds.), American Chemical Society, Washington DC 2007, ACS Symp. Ser., **964**, Chapt. 2, p. 10-26
67. K. Różga-Wijas, U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel
Quaternary Ammonium Salts (QAS) Modified Polysiloxane Biocide Supported on Silica Materials
J. Inorg. Organomet. Polym., **17 (4)**, 605-613 (2007) 1,419
68. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata
Oligomer and Polymer Formation in Hexamethylcyclotrisiloxane(D₃) – Hydrosilane Systems Under Catalysis by Tris(pentafluorophenyl)borane
J. Inorg. Organomet. Polym., **17(1)**, 173-187 (2007) 1,419
69. G. Janikowska, U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski
Comparison of the influence of selected polysiloxane derivatives on the growth of Chlorella vulgaris algal cultures
Acta Biochimica Polonica, **54 (4)**, 200 (2007) 1,363
70. A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A. R. Gonzalez-Elipe
Scaling behavior and mechanism of formation of SiO₂ thin films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition
Physical Rev. B, **76** (2007) art. No 075314 3,107
71. G. Shustak, M. Gadzinowski, S. Słomkowski, D. Mandler, A. Domb
A novel electrochemically synthesized biodegradable thin film of polypyrrole/polyethyleneglycol-poly(lactic acid) nanoparticles
New Journal of Chemistry, **31**, 163-168 (2007) 2,647

72. J. Pacholczyk, J. Kalisiak, J. Jurczak, M. J. Potrzebowski
Search of nature of planar chirality for pendant benzodiazacoronands in the solid state – NMR, X-ray and DFT studies
J. Phys. Chem. B, **111**, (2790-2799), 2007 4,115
73. J. Gajda, A. Jeziorna, W. Ciesielski, W. M. Potrzebowski, W. W. Prezdo, M. J. Potrzebowski
High-Resolution Solid State NMR Spectroscopy as a Tool for Investigation of Enantioselective Inclusion Complexation
Solid State NMR, **31**, (153-161), 2007 1,532
74. A. Dołęga, K. Baranowska, J. Gajda, S. Kaźmierski, M. J. Potrzebowski
Cadmium tri-tert-butoxysilanethiolates. Structural and spectroscopic models of metal sites in proteins
Inorganica Chimica Acta, **360**, (2973-2982), 2007 1,674
75. B. Marciniak, K. Szubert, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Łęszczak
Synthesis, Characterization and catalytic Activity of a Well-Defined Complex Immobilized on Silica
Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 1-5 (2007) 10,232

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

1. J. Golebiewski, A. Rozanski, J. Dzwonkowski and A. Galeski
Low density polyethylene–montmorillonite nanocomposites for film blowing
European Polym.J.,xx (2007) 1-17, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.11.002 2,113
2. M. Mas-Torrent, S. Masirek, P. Hadley, N. Crivillers, N.S. Oxtoby, P. Reuter, J Veciana , C.Rovira, A. Tracz
Organic field-effect transistors (OFETs) of highly oriented 4 films of dithiophene-tetrathiafulvalene prepared by zone casting
Organic Electronics (2007), doi: 10.1016/j.orgel.2007.09.007 3,418

c. 2. Publikacje w materiałach konferencyjnych:

1. Ł. Pietrzak, J. K. Jeszka
Deposition of gold nanoparticles on carbon nanotubes
W "Supramolecular Chemistry and Advanced Materials", Eds. W.Macyk and K.Szaciłowski, Jagiellonian University, Kraków 2007, str 76-77

d. Referaty:

d.1. referaty - konferencje międzynarodowe:

1. M. Mikołajczyk
Horner Olefination Reaction in Organic Sulfur Chemistry and Synthesis of Natural Products
17th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC-17), Xiamen (China), 15-19 April, 2007, Abstract Book, KL-4
2. W.J. Stec, D. Blaziak
1,3,2-Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Biologically Relevant Oligonucleotide Congeners and Nucleoside Polyphosphates
American Chemical Society, 233rd National Meeting & Exposition, 25-29.03.2007, Chicago, IL USA
3. W.J. Stec, A. Maciaszek, P. Guga
Selenium-Derivatized Oligonucleotides
Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, 22-27.06.2007, Łódź, Poland
4. W.J. Stec
Stereochemistry of P-N Bond Cleavage by Hint Protein
Gordon Research Conference "Nucleosides, Nucleotides and Oligonucleotides", 1-6.07.2007, Salve Regina University, Newport, RI, USA
5. W.J. Stec
Design of New Chemical Tools for Cell – and Structural Biology
2nd European Conference on Chemistry for Life Sciences, Wrocław, 4-8.09.2007

6. W.J. Stec
1,3,2-Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Analogues of Biologically Relevant Nucleoside Polyphosphates
41st IUPAC, World Chemistry Congress, Turin, Italy, 5-11.08. 2007, Chem-Biotech 2007
7. B. Nawrot
Recent studies on application of nucleic acid analogs as structural probes, enzyme substrates and potential inhibitory agents
Second Colloque Maroco-Français en Chimie Moléculaire, Toulouse, 12-15 novembre 2007
8. B. Nawrot
Model for metal binding site of deoxyribozyme 10-23
Gordon Research Conference, Salve Regina University, Newport, RI, July 1-6, 2007
9. B. Nawrot
Mapping of the functional phosphate groups in the catalytic core of deoxyribozyme 10-23
17th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC2007), Xiamen, China, April 15-21, 2007
10. S. Penczek, J. Pretula, K. Kaluzynski, R. Szymanski
Polyesters of Phosphoric Acid. Poly(alkylene phosphates and related polymers
Konferencja "Progress in Polycondensation", 14-17.04.2007, Amsterdam, Holandia
11. S. Penczek
Polymerization of Lactides
European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Słowenia
12. S. Penczek
Polymerization of Cyclic Esters
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP07, 2-7.09.2007, Kloster Banz, Niemcy
13. S. Penczek
From Models of Biopolymers to Other Useful Structures (referat plenarny)
3rd International Symposium on Novel Materials and Synthesis, Shanghai, Chiny 16-24.10.2007
14. S. Penczek
Chemistry and Human Habitat
Konferencja Międzynarodowa (Szkoleniowa) dla nauczycieli chemii z UE „Why Chemistry”
Kraków, 4.12.2007
15. P. Kubisa
Cationic copolymerization of caprolactone and L,L-lactide by activated monomer mechanism
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP07, 2-7.09.2007, Kloster Banz, Niemcy
16. A. Duda
Progress in MALDI TOF Studies of Ring Opening Polymerization of Cyclic Aliphatic Esters
European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Słowenia
17. S. Penczek, P. Kubisa, A. Duda
Active-Dormant Species Equilibria in Ring-Opening Polymerizations
234th Am. Chem. Soc. Meeting, 20-24.08.2007, Boston, USA
18. A. Duda, M. Florczak
Copolymerization of ε-Caprolactone and (S,S)-Lactide by Optically Active Initiators
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization – IP07, 2-7.09.2007, Kloster Banz, Niemcy
19. A. Duda
Controlled Polymerization of Cyclic Esters: ε-Caprolactone and (S,S)-Lactide Copolymerization Case
International Conference (Biodegradable Polymers from Renewable Resources, 18-21.11.2007, Vienna, Austria
20. A. Duda
Molar Masses Control in The Ring Opening Polymerization of Aliphatic Cyclic Esters
Kyoto International Symposium on Biodegradable & Biobased Polymers (KISBPB 2007), 2-3.12.2007, Kyoto, Japonia
21. A. Duda, M. Florczak, M. Socka
Controlled Synthesis of Aliphatic (Co)Polyesters: ROP of Cyclic Esters with Suppressed Transesterification
The 10th Polymer Pacific Conference (PPC 10), 4-7.12.2007, Kobe, Japonia
22. M. Danko, J. Libiszowski, M. Wolszczak, D. Racko, A. Duda

Molecular dynamics of star-shaped poly(ϵ -caprolactone) in tetrahydrofuran solution followed by fluorescence spectroscopy

59th Meeting of Chemical Societies, 2-6.09.2007, Tatranské Matliare, Slovakia

23. S. Penczek
Opening Address
Session dedicated to the memory of Viktor A. Kabanov, European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Slovenia
24. A. Galeski, E. Piorkowska
Polymer nanocomposites with layered silicates
XII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna Elastomery 2007 (Elastomers 2007): Przemysł gumowy; Nauka i Praktyka, Warszawa, 14-16 listopada 2007
25. A. Galeski, A. Pawlak, A. Rozanski
Sources of cavitation in plasticity of crystalline polymers
7th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, XIPS –2007, Cracow, Dec.4-7, 2007
26. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
'Plastic deformation of the β and γ phase isotactic polypropylenes in plane-strain compression';
SHEAR 07, Nancy, France, 03-07.09.2007
27. A. Galeski, K. Wasilewski, J. Morawiec
Deep plastic deformation by constrained rolling of commodity crystalline polymers.
European Polymer Congress EPF 2007, Portoroz, Slovenia, 2-6 July, 2007
28. A. Galeski, E. Piorkowska, M. Pluta
Physical modification of polylactide
(Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, Vienna, Austria, 18-21 November, 2007
29. A. Galeski, E. Piorkowska
Crystallization of Fiber-Reinforced Polymer Systems
6th Polymer Advanced Injection Moulding Meeting, Eindhoven University, Holandia, March 15-16, 2007
30. M. Pracella, D. Chionna, E. Piorkowska, Z. Kulinski, E. Lezak, R. Masirek
Biodegradable composites of PLA with natural fillers. Morphology, thermal and mechanical properties
European Polymer Congress EPF 2007, Portoroz, Slovenia, 2-6 July, 2007
31. R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, E. Baer, A. Hiltner
Polyolefinic submicron droplets: nucleation of mesophases
The Seventh International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, XIPS 2007, Cracow, Poland, 5-7 December, 2007
32. A. Galeski, E. Piorkowska
Mesophases in polyolefins and shear induced crystallization
7th Polymer Advanced Injection Moulding Meeting, ENSAM, Paris, Francja, Sept. 20-21, 2007
33. P. Uznański, C. Amiens, B. Chaudret, E. Bryszewska, J. Jeszka
Modification of gold nanoparticles surface with photoactive molecules
2ème colloque du GDR Or-Nano, 3-4. 12. 2007, Lyon, Francja
34. W. Duczmal, T. Ganicz, M. Noskowska, W. A. Stańczyk, A. Szeląg
Heck reaction and alternative organometallic router in synthesis of commercial organosilicon polymers
XXV Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, 2007, p.L26
35. W. A. Stańczyk, A. Kowalewska, T. Ganicz
Some Applied Aspects in Synthesis of Novel Branched Organosilicon Oligomers
4th European Silicon Days, Bath, 2007
36. A. Kowalewska
Tris(silyl)methanes in polymer chemistry
XXV Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra 2007
37. M. Cypryk, B. Delczyk
Controlled Synthesis of Siloxane Gradient Copolymers by Anionic Rop of Cyclotrisiloxanes
European Polymer Congress, 2-7 lipca 2007, Portoroz, Slovenia, Book of Abstracts OC1.2.13, str. 105
38. S. Slomkowski
Very small polimer particles and medicine

European Polymer Congress, 2-6 July, 2007, Portoroz, Slovenia

39. S. Slomkowski, E. Przerwa, T. Basinska
Controlled Modification of Surfaces with molecules, macromolecules, nano-, and microparticles
9th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 8-12 July, 2007, Cracow, Poland
40. S. Slomkowski, T. Basinska, E. Przerwa
Classical and Modern Applications of Nano and Microparticles in Medical Diagnostics
9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, 22-25, October, 2007, Shanghai, China
41. M. Potrzebowski
NMR Study of Structure and Dynamics of Amino Acids and Small Peptides in the Solid State
AMPERE NMR SUMMER SCHOOL, 24-30 czerwca, 2007, Bukowina Tatrzańska, Polska
42. M. Potrzebowski
NMR Study of Structure and Dynamics of Amino Acids and Small Peptides in the Solid State
SMASH, Small Molecule NMR Conference, 16-19 września, 2007, Chamonix, Francja

d.2. Workshopy

1. B. Nawrot
Design and application of hammerhead ribozymes and deoxyribozymes for inhibition of beta-secretase (BACE1) gene expression in mammalian cells – implications for Alzheimer's disease therapy
International Workshop on "Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells", CBMM PAN, Łódź, 13-26.05.2007
2. B. Nawrot
Summary of the Workshop and interpretation of the experimental results
International Workshop on "Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells", CBMM PAN, Łódź, 13-26.05.2007
3. K. Sipa
Small interfering RNAs as gene silencing tools
International Workshop on "Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells", CBMM PAN, Łódź, 13-26.05.2007
4. K. Sipa
Therapeutic siRNAs
ICGEB Workshop "Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells", CBMM PAN, Łódź, 13-26.05.2007
5. M. Sierant
Vector coded siRNAs
International Workshop on "Synthetic nucleic acids as inhibitors of gene expression in mammalian cells", CBMM PAN, Łódź.13-26.05.2007
6. P. Kubisa
Polymer Research in Poland
3rd Young European Scientists Workshop (YES 2007), 8-13.07.2007, Kraków
7. P. Kubisa, M. Bednarek
Branched polyethers by cationic AM polymerization of hydroxy substituted cyclic ethers
Workshop: Functional polymer materials based on tailor-made macromolecules: synthesis, advanced characterization and membrane applications, 8-9.10.2007, Gandawa, Belgia
8. M. Baško, I. Vankelecom, F. Du Prez
A new type of solvent resistant nanofiltration membranes based on segmented polymer networks
Workshop: Functional polymer materials based on tailor-made macromolecules: synthesis, advanced characterization and membrane applications, 8-9.10.2007, Gandawa, Belgia
9. A. Duda
Environmentally friendly and biocompatible polymers – synthesis and characterization
Polsko-Słowackie Warsztaty dotyczące analizy współpracy naukowej między PAN a SAN, 5–7.11.2007, Smolenice, Słowac
10. W. A. Stańczyk, A. Czech, W. Duczmal, T. Ganicz, M. Noskowska, A. Szeląg

High refraction index polysiloxanes via modification by Heck reaction
Fifth International Workshop of Silicon-based Polymers, Meze, 2007, p.45

11. J. Chojnowski
Dehydrocarbon polycondensation as a new route to silicon-based polymers
5th International Workshop of Silicon-based Polymers ISPO 07, Montpellier-Meze, 25-27 June 2007
12. S. Slomkowski
Two-dimensional Ssemblies of Microparticles Reversibly Adsorbed at Solid-Liquid Interfaces – Computer Experiments and examples of real systems
Workshop NanoBiotechnology, 20-21 April, 2007, Krems, Austria
13. S. Slomkowski
Nano and Microspheres for Diagnostic Applications
Workshop NanoBiotechnology, 20-21 April, 2007, Krems, Austria
14. M. Potrzebowski
X-ray and Solid State NMR Spectroscopy as Complementary Probes to Structural Studies of Bioorganic and Organic Compounds
First **SMARTER** (**S**tructure elucidation by **coM**binning **mA**gnetic **R**esonance, **compuT**ation **m**od**E**ling and **diffR**action), Crystallography Workshop, 6 -7 września 2007, University of Aveiro, Portugal
15. M. Potrzebowski
X-ray and Solid State NMR Spectroscopy as Complementary Probes to Structural Studies of Bioorganic and Organic Compounds
IIIrd Polish-Israeli NMR Workshop, 3-5 grudnia 2007

d.3. referaty - konferencje krajowe:

1. M. Mikołajczyk
Heteroatom Chemistry: Its Importance in Organic Synthesis
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt PL-13
2. J. Drabowicz
Chiralne, nisko- i wysokokoordynacyjne połączenia siarkoorganiczne funkcjonalizowane grupami perfluoroalkilowymi
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt S1-SL-11
3. P. Balczewski, A. Szadowiak, A. Bodzioch, T. Białas, W. M. Wieczorek, M. Szyrej.
Synteza 1-jodoalkilofosfonianów(-)-mentylowych i wykorzystanie tej klasy związków w asymetrycznej rodnikowej reakcji addycji (I-ATRA) i cyklizacji (I-ATRC) z przeniesieniem atomu jodu
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt S1-SL-6
4. B. Nawrot
RNAi w terapii
3 Krajowy Kongres Biotechnologii, Poznań, 9-12 września 2007
5. B. Nawrot
Wpływ modyfikacji nukleozasad na aktywność biologiczną siRNA
Biologia Syntetyczna, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu, 17-18 grudnia 2007
6. K. Sipa
Syntetyczne kwasy nukleinowe jako inhibitory ekspresji genów
Studium Medycyny Molekularnej, Akademia Medyczna w Warszawie, 17.04.2007
7. K. Sipa, J. Kaźmierczak-Barańska, M. Janicka, G. Nowak, K. Brzuska, M. Sobczak, M. Deka, A. Okruszek, E. Sochacka, R. Kierzek, B. Nawrot
Thermodynamic characterization and functional studies of chemically modified siRNAs
XLII Zjazd PTBioch. Szczecin, 18-21 września 2007
8. A. Okruszek, M. Deka
Biokoniugaty nukleozydów oraz oligonukleotydów z 1- α -metylo-D-mannopiranozydem jako nowy rodzaj potencjalnych pro-leków
XX Zjazd Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego, Katowice, 25-28.09.2007
9. L. Woźniak
Roger David Kornberg, Nagroda Nobla 2006, Chemia
VII Łódzki Festiwal Nauki i Sztuki

10. A. Duda, M. Florczak
Homo- i kopolimeryzacja laktydów wobec optycznie czynnych inicjatorów
50 Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12.09.2007, Abstract Book, S3-SL-4, str. 116
11. S. Penczek
Mechanizm i kinetyka polimeryzacji cyklicznych estrów – jak powstają polimery biodegradowalne?
50 Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12.09.2007, Abstract Book, S3-SL-1, str. 116
12. S. Penczek, A. Duda, T., Biela. A. Kowalski
*(Bio)degradowane poliestry alifatyczne. Metody syntezy i mechanizmy polimeryzacji. Hybrydy poliestrowo-
nieorganiczne*
XVIII Konferencja Naukowa "Modyfikacja Polimerów", Polanica Zdrój, 23-26.09.2007
13. A. Gałęski, E. Piórkowska., M. Pluta
Fizyczna modyfikacja polilaktydu i jego możliwości zastosowania
50 Jubileuszowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i 11 Międzynarodowa Konferencja Chemii Środowiska, Toruń 9-12 IX 2007
14. A. Gałęski, E. Piórkowska., M. Pluta
Fizyczna modyfikacja polilaktydu i możliwości zastosowania PLA w gospodarce krajowej
Pomerania-Plast 2007, MATERIAŁY POLIMEROWE, Szczecin-Kołobrzeg, 23-25.05.2007
15. W. A. Stańczyk, A. Szelağ, A. M. Wróbel
Chemia metaloorganiczna na powierzchni krzemu
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne, Chmielno, 17-19 września 2007, str.21-22
16. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska
Supertwarde warstwy węglazotku krzemu z N-sililopodstawionymi pierścieniami cyklodisilazanowymi
13 Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemu, Chmielno 17-19 września 2007
17. B. Delczyk, M. Cypryk, K. Koynov
Synteza i właściwości gradientowych kopolimerów (trifluoropropylometylosiloksanowych
50 Zjazd PTChem, Toruń 2007
18. M. Cypryk, B. Delczyk, P. Pospiech
Modyfikacje polimerów siloksanowych
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne, Chmielno 17-19 września 2007
19. B. Delczyk, M. Cypryk
Gradientowe kopolimery siloksanowe
Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Tylmanowa, 18-22 kwietnia 2007
20. T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk
Ciekłe kryształy oparte na żywicach krzemo i tytanoorganicznych
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemu, Chmielno 17-19 września 2007
21. R. Muskus, T. Ganicz
*Wpływ struktury chemicznej żywic QMH i liniowych oligomerów siloksanowych na własności mechaniczne
kautuczaków termoutwardzalnych*
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemu, Chmielno 17-19 września 2007
22. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata
PolidehydrokARBOKONDENSACJA JAKO NOWA DROGA SYNTEZY POLIMERÓW KRZEMOORGANICZNYCH
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemu, Chmielno 17-19 września 2007

d.4. 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 applications
Uniwersytet w Reims, Francja
2. D. Błaziak, A. Jagiełło, W.J. Stec
Design of New Chemical Tools for Cell- and Structural Biology
University of Capetown, RPA, 14.09.2007
3. B. Nawrot
Small inhibitory nucleic acids
Chemistry Department, Tsinghua University, Pekin, kwiecień 2007

4. B. Nawrot
Small inhibitory nucleic acids
School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Pekin, kwiecień 2007
5. A. Duda
Homo- and Copolymerization of Lactides with Optically Active Initiators
Laboratory of Polymeric and Composite Materials, University Mons-Hainaut, Belgia
6. A. Duda
Homo- and Copolymerization of Cyclic Aliphatic Esters with Suppressed Transesterification
Department of Chemistry, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA
7. A. Duda
Tuning Reactivity Ratios in Lactide/ ϵ -Caprolactone Copolymerization
Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Słowacja
8. G. Łapienis
Star-shaped macromolecules containing poly(ethylene oxide)
Instytut Fizyki Chemicznej Rosyjskiej Akademii Nauk, Moskwa, Rosja
9. A. M. Wróbel
Hard and high-temperature resistant thin-film coatings based on N-silyl-substituted cyclodisilazane rings produced by remote hydrogen plasma CVD from a novel single-source precursor
University of Turku, Finlandia
10. S. Słomkowski
Polyglycidol containing microspheres for medical diagnostics
Shanghai University, Szanghaj, Chiny
11. S. Słomkowski
Poliester scaffolds for tissue engineering
Shanghai University, Szanghaj, Chiny
12. W. Dąbkowski
New Chemistry of Phosphorus, Silicon, and Fluorine
Institute of Inorganic and Physical Chemistry Universität Bremen, Brema, Niemcy, kwiecień 2007

d.5. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych

1. J. Drabowicz, A. Zając, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, B. Marciniak, E. Różycka–Sokołowska, M. W. Wieczorek, A. Filipczak, B. Morzyk – Ociepa
Alkohole orto-sulfinyloperfluorokumylowe i ich równowagi z hiperwalentnymi, monocyklicznymi strukturami hydroksysulfuranowymi
Seminarium Naukowe Studium Doktoranckiego Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 15 listopada 2007
2. M. Rachwański
Biotransformacje jako metody syntetyczne
Seminarium Naukowe Studium Doktoranckiego Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 13 grudnia 2007
3. W. J. Stec
P-Chiralne analogi biofosforanów: synteza i zastosowania w biologii i medycynie
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, 17.10.2007
4. L. Woźniak
Analogi kwasów nukleinowych jako sondy strukturalne w biologii molekularnej
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Semestr letni 2006/2007
5. L. Woźniak
Różnorodność strukturalna DNA
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Semestr zimowy 2007/2008
6. L. Woźniak
Polifenole pochodzenia roślinnego
Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Semestr zimowy 2007/2008
7. B. Nawrot

Terapeutyczne kwasy nukleinowe
UMK, Collegium Medicum, Bydgoszcz, 11.12.2007

8. A. Duda
Zastosowanie Spektroskopii ^{27}Al NMR w Badaniach Mechanizmów Polimeryzacji
Szkoła Spektroskopii NMR, Wydział Fizyki i Chemii UŁ, 17.05.2007
9. W. Stańczyk
Monowarstwy ciekłych kryształów na powierzchni krzemu
Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, 17.05.2007
10. M. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym - uniwersalne narzędzie w badaniach strukturalnych
Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, 25 kwietnia 2007
11. W. Dąbkowski
Nowa strategia syntezy biofosforanów i ich analogów strukturalnych w oparciu o odczynniki fosfitylujące zawierające układy P(III)-O-arylowe
Wydział Chemii PŁ, Łódź, Grudzień 2007

e. Komunikaty:

e.1. komunikaty - konferencje międzynarodowe:

1. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Mielniczak
Monomeric Thiophene Derivatives Functionalized with a Stereogenic Heteroatom at the 3-Position as Precursors of Chiral 3-Substituted Oligo(poly)thiophenes
Symposium "From Molecular Recognition to Molecular Devices", Gdańsk, 20-22 September 2007
2. M. Mikołajczyk, K. Owsianik, M. Cypryk, A. Balińska, M. W. Wieczorek, R. Chauvin
Unexpected Formation of Cyclic Borane Derivatives of Bis(diphenylphosphine)naphthalene
VIII International Conference on Heteroatom Chemistry, ICHAC-8, Riverside, USA, 12-16 August 2007, Abstract Book: Oral 13
3. G. Łapienis
The influence of different parameters on poly(ethylene oxide) stars formation
European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Słowenia
4. A. Pawlak, A. Gałęski
X-ray investigations of cavitation in polymer plasticity
VII International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure, 5-7.12.2007, Kraków, Poland
5. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation of the β and γ phase isotactic polypropylene in plane-strain compression
SHEAR 07, Nancy, France, 03-07.09.2007
6. E. Lezak, Z. Bartczak, A. Galeski
Plastic deformation of the β and γ isotactic polypropylene in plane-strain compression
XIPS 2007, Kraków, Polska, 05-07.12.2007
7. Ł. Pietrzak, J. K. Jeszka
Deposition of gold nanoparticles on carbon nanotubes.
9th Polish Supramolecular Chemistry Network Conference, NANO-2007, Koninki, 3-7 października 2007
8. P. Uznański, E. Bryszewska
High-Temperature Fabrication of Gold Nanoparticles from Oxonium Gold Salt and their Functionalization
Organized Molecular Films (LB-12), P-80 Uniwersytet Jagielloński, Kraków, P-80 (2007)
9. T. Ganicz, A. Kowalewska, W.A. Stańczyk
Some applied aspects in synthesis of novel branched organosilicon oligomers
4th European Silicon Days, Bath, 2007, p.68
10. T. Basińska, S. Słomkowski, M. M. Chehimi
Electrokinetic characteristic features of core-shell poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres (P(S/PGL))
European Polymer Congress, Portoroz, Slovenia, 2-6 July, 2007, Abstract OC2.3.23
11. W. Fortuniak, U. Mizerska, K. Różga-Wijas, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel

Synthesis of polysiloxane biocides

XXVth Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, 24-28.03.2007, Materiały zjazdowe L31

12. J. Gajda, J. Pacholczyk, M. J. Potrzebowski, A. Bujacz, G. Bujacz
Application of the ⁷⁷Se solid state NMR for investigation of bioorganic compounds - the case of selenomethionine
Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Łódź, 22-27. 06. 2007
13. A. Jeziorna, J. Gajda, W. M. Potrzebowski, M. J. Potrzebowski
Synthesis, X-ray and Solid State NMR Study of Inclusion Complexes
IIIrd Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology and Medicine, Warszawa, 20-22. 09. 2007
14. J. Gajda, S. Olejniczak, M. J. Potrzebowski, W. Ciesielski
Ionization versus Hydrogen Bonding - How to interpret changes of ³¹P Chemical Shift Tensor (CST) Parameters for Bioorganic Compounds Containing Phosphoryl Group
IIIrd Polish-Israeli NMR Workshop, Rehovot, Israel, 3-5. 12. 2007

e.2. komunikaty - konferencje krajowe:

1. J. Drabowicz, A. Zając, J. Łuczak, M. Mikołajczyk, B. Marciniak, E. Różycka – Sokołowska, M. W. Wieczorek, A. Filipczak, B. Morzyk – Ociepa
Synteza alkoholi orto-sulfinyloperfluorokumylowych i badanie ich równowagi z hiperwalentnymi, monocyklicznymi strukturami hydroksysulfuranowym
Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem, Tylmanowa, 18 – 22 kwietnia, 2007, Materiały zjazdowe: str. 47
2. K. Kulik, R. Kaczmarek, D. Korczyński, J. Baraniak
Synteza 5'-O-(N-acylo)amidofosforanowych pochodnych nukleozydów
PTChem – Toruń 09.2007
3. M. Sierant
Wektory wirusowe w technice interferencji RNA
3 Krajowy Kongres Biotechnologii - Poznań, 9-12.09.2007
4. Ł. Pęczek
Wpływ infekcji Helicobacter pylori na poziom ekspresji wybranych genów proapoptotycznych
Forum Młodych, Uniwersytet Łódzki, Polskie Towarzystwo Biotechnologiczne, Łódź, 20.04.2007
5. K. Sipa, J. Kaźmierczak-Barańska, E. Sochacka, M. Janicka, G. Nowak, M. Sierant, K. Brzuska, M. Sobczak, M. Deka, A. Okruszek, R. Kierzek, B. Nawrot
Thermodynamic characterization and functional studies of chemically modified siRNAs
XLII Zjazd PTBiochem, Szczecin, 18-21.09.2007
6. A. Gałęski, K. Wasilewski, J. Morawiec
Plastyczna deformacja polimerów krystalicznych za pomocą walcowania z więzami
Konferencja „Modyfikacja polimerów, stan i perspektywy”, Polanica Zdrój, 23-26 wrzesień 2007
7. A. Kowalewska
Nowe dendrymery karbosilanowe – synteza i zastosowanie
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemooorganicznych, 17-19 września 2007, Chmielno
8. T. Basińska, S. Słomkowski, S. Kaźmierski
Wpływ sily jonowej i temperatury na wielkość i ruchliwość elektroforetyczną mikrosfer polimerowych z hydrofilową powłoką zawierającą poliglicydol
Zjazd PTChem, 9-12 września 2007, Toruń
9. W. Fortuniak, G. Sauvet, J. Chojnowski
Syntezy polisiloksanów z grupami funkcyjnymi podatnymi na bodźce zewnętrzne
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemooorganicznych, 17-19 września 2007, Chmielno, Materiały zjazdowe str. 34
10. J. Gajda
Analiza parametrów ekranowania w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) - korelacje między danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi"
Sesja Szkoleniowo-Sprawozdawcza KDM, Jadwisin, 9. 03. 2007
11. A. Sroka

Zastosowanie spektrometrii mas w badaniach polilaktydów
Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem, Tylmanowa, 12-14. 04. 2007

12. J. Pacholczyk
Through the looking - glass (and what Chemist found there)
Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem, Tylmanowa, 12-14. 04. 2007
13. A. Sroka, S. Olejniczak, M. Sochacki, J. Libiszowski and Marek J. Potrzebowski
Solid State NMR Spectroscopy of polylactide and matrices used in MALDI-TOF-MS analysis
XL Ogólnopolskie seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego zastosowań
Kraków, 3-5. 12. 2007
14. S. Olejniczak
Homo- i heterojądrowa spektroskopia NMR w fazie stałej jako narzędzie w badaniu stopnia jonizacji i uprotonowania O-fosforylowanych aminokwasów
XL Ogólnopolskie seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego zastosowań
Kraków, 3-5. 12. 2007

f. Postery:

f.1. konferencje międzynarodowe

1. E. Krawczyk, G. Salamończyk
Selenium as a Tool for the Synthesis of Traditional and Macromolecular Organophosphorus Compounds
Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Łódź, 22-27 June 2007, Abstract Book P-56
2. M.-A. Lacour, M. Taillefer, M. Zabłocka, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral
Fluorination Reactions of Aromatic Chlorides Catalysed by Phosphorus Dendrimers Ending [PNP]⁺ Cations
International Dendrimer Symposium – 5, Toulouse, France, 28 August – 02 September 2007, Abstract P-018
3. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Mikołajczyk,
Enzymatic Desymmetrization of Bis(2-hydroxymethylphenyl) Sulfoxide and Phosphine Oxides
8th International Symposium on Biocatalysis and Biotransformations "BIOTRANS 2007", Oviedo (Spain), 8-13 July 2007, Abstract P 162
4. R. Żurawiński, C. Lepetit, M. Mikołajczyk, Y. Canac, R. Chauvin
Ylures de phosphino-sulfinylphosphoniums et autres ligands picnogéno-carbonés chiraux, spectateurs en catalyse
Journées de la Division de Chimie de Coordination 2007, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Paris, 22-23 January 2007
5. J. Drabowicz, D. Krasowska, M. Kłos, J. Omelańczuk, M. Mikołajczyk, Z. Czarnocki, J. Szawkało, S. J. Czarnocki, A. Zawadzka, K. Wojtasiewicz, A. Leniewski, J. K. Maurin
t-Butylphenylphosphinoselenoic Acid as a Chiral Solvating Agent
Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Łódź, 22-27 June 2007, Abstract Book P-55
6. J. Drabowicz, A. Zając
Attempts at the Isolation of Optically Active ortho-2-(1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-hydroxy)propylphenyl Phenyl Selenoxide and/or its Hydroxyselenurane Tautomer
Tenth International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium, Łódź, Poland, June 22 – 27, 2007, Book of Abstracts and Program: P 51
7. A. Balińska, W. Wieczorek, P. Brągiel, H. Midura, M. Mikołajczyk
Structural transitions in C₁₀H₁₅O₂SBF₄ crystals
XIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustroń Śląski, 10-13 June 2007, Abstract P3-19
8. M. Rachwalski, P. Kielbasiński, W. M. Wieczorek, M. Szyrej, L. Sieroń,
Crystal and Molecular Structure of 2-acetoxymethylphenyl-2'-hydroxymethylphenyl sulfoxide
XIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ustroń Śląski, 10-13 June 2007, Abstract P2_18
9. M. Rachwalski, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk,
Enzyme-promoted kinetic resolution of racemic cyanomethyl p-tolyl sulfoxide
5th International Congress of Young Chemists, Jurata, PL, 10-14 October 2007, Abstract P-26

10. K. Owsianik, M. Mikołajczyk, M. Cypryk, R. Chauvin, A. Balińska, M. W. Wieczorek,
New, Unexpected Way of Formation of Cyclic Borane Derivatives of Bis(diphenylphosphine)naphthalene
50-ième Anniversaire de Cooperation Scientifique entre CNRS et PAN, Paris, France, 25-26 October 2007
11. A. Pietkiewicz, D. Błaziak, B. Nawrot, W.J. Stec
*Diastereomerically pure P-chiral nucleoside 5'-O-(alpha-thio)triphosphates as substrates for DNA Polymerase I (Klenow Fragment *exo+* and *exo-*)*
Nucleic Acid Chemical Biology Symposium, 27-28.06.2007 Odense, Denmark
12. K. Sipa, J. Kazmierczak-Baranska, E. Sochacka, M. Maszewska, M. Janicka, G. Nowak, B. Nawrot
Effect of base modifications on thermodynamic stability and gene silencing activity of short interfering RNAs
Keystone Symposium, Keystone, Colorado, USA, 28.01.-02.02.2007
13. B. Nawrot, K. Widera, M. Wójcik, B. Rębowska, G. Nowak, W. J. Stec
Model for the metal binding site of deoxyribozyme 10-23
Gordon Research Conference, Salve Regina University, Newport, USA, 1-6.07.2007
14. K. Sipa, E. Sochacka, J. Kazmierczak-Barańska, M. Maszewska, M. Janicka, G. Nowak, B. Nawrot
Effect of base modifications on structure, thermodynamic stability and gene silencing activity of short interfering RNA
Gordon Research Conference, Salve Regina University, Newport, USA, 1-6.07.2007
15. L. Pęczek, K. Stec-Michalska, B. Michalski, J. Chojnacki, G. Klupińska, B. Nawrot
*Correlations between *cagA* and *vacA* (*s1/2* and *m1/2*) variants of *Helicobacter pylori* and the level of proapoptotic *fhit* and *sstr3* genes expression in dyspeptic patients*
15th United European Gastroenterology Week, Paryż, Francja, 27-31.10.2007
16. A. Okruszek, M. Deka
Bioconjugates of nucleosides and oligonucleotides with 1- α -methyl-D-mannopyranoside as a new type of potential pro-drugs
6th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium, Istanbuł, Turcja, 8-11.07.2007
17. A. Okruszek, M. Deka
Bioconjugates of nucleosides and oligonucleotides with 1- α -methyl-D-mannopyranoside as a new type of potential pro-drugs
13th European Congress on Biotechnology, Barcelona, Hiszpania, 16-19.09.2007
18. R. Pęcherzewska, A.D. Krakowiak, J. Kazmierczak-Barańska, M. Maszewska, A. Tomaszewska, P. Guga, W.J.Stec
Cellular uptake and subcellular distribution of A_p_nA family of signalling molecules
32nd FEBS Congress, Wiedeń, 07 - 12. 07. 2007
19. T. Biela
Synthesis and thermal properties of stereocomplexes of star-shaped polylactides with high number of arms
European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Słowenia
20. M. Danko, J. Libiszowski, M. Wolszczak, D. Racko, A. Duda
Fluorescence study of the molecular dynamics of star-shaped poly(ϵ -caprolactone) in tetrahydrofuran as solvent
European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Słowenia
21. M. Socka, M. Florczak, A. Duda
Homo- and Copolymerization of Cyclic Aliphatic Esters with Suppression of Transesterification
International Conference (Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, 18-21.11.2007, Vienna, Austria, Abstracts, P-29, p. 62
22. W. Tomaszewski, A. Duda, M. Szadkowski, J. Libiszowski, D. Ciechanska
Poly(L-lactide) Nano- and Micro-fibers by Electrospinning: Influence of Poly(L-lactide) Molecular Weight
International Conference (Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, 18-21.11.2007, Vienna, Austria, Abstracts, P-29, p. 94
23. M. Baško
A new type of nanofiltration membranes based on segmented polymer networks
Annual Meeting of the Belgian Polymer Groups, 24-25.05.2007, Houffalize, Belgia
24. M. Bednarek
Branched polymers by AM mechanism in the cationic polymerization of cyclic ethers and esters substituted with hydroxyl groups
European Polymer Congress (EPC 2007), 2-6.07.2007, Portoroz, Słowenia

25. J. M.. Haudin, B. Monasse, N. Billon, S. Boyer, A. Galeski, E. Piorkowska, Z. Bartczak, A. Pawlak, J. Kolasinska, A. Klys, R. Nowacki, A. Rozanski, K. Sowa, E. Szkudlarek
Crystallization of polymers under various conditions: structures, theories and prediction.
50-th Anniversary of CNRS-PAS Scientific Cooperation, Paris, France, Oct.25-26, 2007
26. M. Pluta, A. Galeski
Structure Evolution in Amorphous Poly(L/DL-lactide) upon Plain Strain Compression
International Symposium on shear behavior and mechanisms in materials plasticity „Shear 07”, Nancy, France, 4-7 September, 2007
27. M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Pluta, M. Alexandre, Ph. Degée and Ph. Dubois
Biodegradable Polylactide (PLA)-Anhydrous calcium sulfate composites: preparation and key-properties
European Symposium POLYMER BLENDS, Palermo, Italy (2007)
28. M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Pluta, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois
Calcium sulfate as high performance fillers for polylactide or how recycling gypsum as a fermentation by-product of lactic fermentation
Eurofillers 2007, Zalakaros, Hungary
29. M. Pluta, M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, A. Galeski and Ph. Dubois
Structure and physical properties of PLA/calcium sulfate composites
(Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, Vienna, 18-21 November, 2007
30. M. Pracella, E. Piorkowska, Z. Kulinski, E. Lezak, R. Masirek, C. Pancrazi
Composites of PP and PLA with natural fillers
9th European Symposium on Polymer Blends, Palermo, Italy, 9-12 September, 2007
31. M. Pluta, A. Galeski
Structure Evolution in Amorphous Poly(L/DL-lactide) upon Plain Strain Compression
(Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, Vienna, 18-21 November, 2007
32. E. Piorkowska, M. Kowalczyk
Biodegradable blends of polylactide and natural rubber
European Polymer Congress EPF 2007, Portoroz, Slovenia, 2-6 July, 2007
33. M. Kowalczyk, E. Piorkowska
Biodegradable blends of polylactide and natural rubber
International Conference (Bio)degradable Polymers from Renewable Resources, Vienna, Austria, 18-21 November 2007
34. K. Sowa, A. Galeski
Heterogeneous Nucleation of Polymer Crystallization by Simulation of Molecular Dynamics
Methods in Molecular Simulation Summer School, Sheffield University, England, July 8-17. 2007
35. J. K.Jeszka, A.Tracz, D.Wostek, S.Masirek, L.Pietrzak, E.Drockenmuller and G.Boiteux
Transfer of gold nanoparticles from surfaces to a polymer matrix and their functionalisation by ‘click’ chemistry
Konferencja “OR-NANO”, Villeurbanne (Francja) 3-4 grudnia 2007
36. A.Tracz, Yu-Fen Chang, S. Masirek
Unusual dynamics of the liquid-solid-vapor interface during evaporation of the solution droplet of crystallizable molecules
1st ERA-Chemistry Flash conference: “Molecules at the Interface: From single molecule to functional assemblies”, 12-14th March 2007, Autrans, France
37. A. Tracz, J.K. Jeszka, S. Masirek, T. Makowski,
Fabrication of Long-Range-Ordered Thin Organic Films and Micro Patterns by Solution Zone Casting
1st ERA-Chemistry Flash conference: Molecules at the Interface : From single molecule to functional assemblies, 12-14th March 2007, Autrans, France
38. A.Tracz, S. Masirek, S.Talebi, S.Rastogi
Crystallization of UHMWPE at the melt/flat substrate interface - the role of entanglements
European Discussion Meeting on Polymer Crystallization, October 3-6 2007, Waldau, Niemcy
39. A.Tracz, T. Makowski, S. Masirek, W. Pisula, Y. H. Geerts
Macroscopically aligned films of discotic liquid crystalline Phthalocyanine by zone casting
International Summer School 2007, Thin Solid Films for OLED-s and Optoelectronic Applications, June 18-25th 2007, Krutyn, Poland
40. A.Tracz, Yu-Fen Chang and S. Masirek,
Unusual dynamics of the liquid-solid-vapor interface during evaporation of the solution droplet of crystallizable

molecules

International Summer School 2007, "Thin Solid Films for OLED-s and Optoelectronic Applications", June 18-25th 2007, Krutyn, Poland

41. F. N. Xie, X. B. Zeng, G. Ungar, S. King, A. Tracz
Real-time SANS, SAXS and Cleaved-Surface AFM Study of lamellar Formation in Long Alkanes
Biennial Polymer Physics Meeting of the Institute of Physics, Durham University, 10-12 September 2007
 42. A.Tracz , T.Makowski , S. Masirek , W.Pisula , Y.H. Geerts
Macroscopically aligned films of discotic liquid crystalline Phthalocyanine by zone casting
9th European Conference on Molecular Electronics, Sept. 05 – 08th 2007, Metz, Francja
 43. A.Tracz, Yu-Fen Chang and S. Masirek
Unusual dynamics of the liquid-solid-vapor interface during evaporation of the solution droplet of crystallizable molecules
9th European Conference on Molecular Electronics, Sept. 05 – 08 2007, Metz, Francja
 44. A. Szeląg, W. Stańczyk, A. Tracz
Surface organometallic chemistry – liquid crystalline monolayers on silicon
Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Gora, 2007, P32
 45. A. Kowalewska, W. A. Stańczyk
Carbosilane dendrons grafted onto polystyrenes – synthesis and application
5th International Workshop of Silicon-based Polymers, Mèze 2007
 46. A. Kowalewska, B. Delczyk
Star-shape gradient polysiloxanes with tris(silyl)methyl core
5th International Workshop of Silicon-based Polymers, Mèze 2007
 47. A. Kowalewska, K. Wijas, M. Handke
Alkoxymethylcyclosiloxanes as precursors of silica and silicon oxycarbide glasses
5th International Workshop of Silicon-based Polymers, Mèze 2007
 48. K. Różga-Wijas, U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel
Synthesis and Biocidal Activity of Functionalized Silica-polysiloxane and Silica-polymethacrylate Hybrids
4th European Silicon Days, Bath, 9-11 September 2007
 49. A. Kowalewska, K. Wijas, M. Handke
New cyclsiloxane sol-gel precursors
4th European Silicon Days, Bath, 9-11 September 2007
 50. M. Handke, W. Jastrzębski, A. Kowalewska, W. Mozgawa
Vibrational Spectra of the Cyclsiloxanes
IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław - Łądek Zdrój, 2007
 51. M. Handke, A. Kowalewska, W. Mozgawa
Spectroscopy Study of the Ceramic Precursors Obtained by Hydrolytic Condensation of Ethoxycyclotetrasiloxane
IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław - Łądek Zdrój, 2007
 52. B. Handke, W. Mozgawa, W. Jastrzębski, A. Kowalewska
Structural Studies of Crystalline Octamethylsilsesquioxanes – (CH₃)₈Si₈O₁₂
IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław - Łądek Zdrój, 2007
 53. T. Basińska, S. Słomkowski
Poly(styrene/polyglycidol) core-shell microspheres: synthesis, properties of interfacial layer, protein adsorption
ESF-EMBO Symposium, Sant Feliu de Guixols, 3-8 November 2007, Hiszpania
 54. P. Pospiech, M. Cypryk, K. Strzelec
Polysiloxanes as Supports for Catalysts
XXVth Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, 24-28.03.2007, Abstracts P28
 55. T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk
Modified MQ Resins as a Liquid Crystalline Materials
XXVth Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, 24-28.03.2007
- T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk
MQ resins and other hybrid based LC materials

5th International Workshop of Silicon-based Polymers, Mèze 2007

56. U. Mizerska, K. Różga-Wijas, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel
New organosilicon materials with biocidal activity
XXVth Poland-Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Jastrzębia Góra, 24-28.03.2007, Materiały zjazdowe, P25
57. A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A. M. Wróbel, A. R. Gonzalez-Elipse
Otrzymywanie i właściwości cienkich warstw nanoszonych w procesie PE-CVD z prekursorów krzemooorganicznych - poster P7
13 Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemu, Chmielno 17-19 września 2007
58. G. Janikowska, U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski
*Comparison of the influence of selected polysiloxane derivatives on the growth of *Chlorella vulgaris* algal cultures*
42nd Meeting of the Polish Biochemical Society, Szczecin, September 18-21, 2007, Acta Biochemica Polonica **54**, Supplement 4/2007
59. B. Miksa, M. Gadzinowski, S. Slomkowski
Nanoparticles from Biodegradable Polyglycidol-b-poly lactide
International Conference on Nanomedicine, 09-10, September, 2007, Chalkidiki, Greece
60. M. Gadzinowski, B. Miksa, S. Slomkowski
Poly lactide-b-polyglycidol as a New Material for formation of Nanoparticles
International Conference on Nanomedicine, 09-10, September, 2007, Chalkidiki, Greece
61. S. Slomkowski, P. Wozniak, S. Sosnowski
Aliphatic Polyester Scaffolds for Tissue Engineering
9th International Symposium on Polymers for Advanced Technologies, 22-25, October, 2007, Shanghai, China
62. M. Gadzinowski, B. Miksa, S. Slomkowski
Poly lactide-polyglycidol Block Copolymer as a New Nanoparticles Forming Material
(Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources, 18-21 November, 2007, Vienna, Austria
63. P. Wozniak, S. Slomkowski, S. Sosnowski
Polymer-Inorganic Hybrid Materials for Tissue Engineering
(Bio)Degradable Polymers from Renewable Resources, 18-21 November, 2007, Vienna, Austria
64. M. J. Potrzebowski, J. Gajda, A. Jeziorna, S. Olejniczak, K. Trzeciak
Structure, Dynamics and Polymorphism of Amino Acids and Small Peptides - Solid State NMR Study
Euromar Magnetic Resonance Conference, Tarragona, Hiszpania 1-6. 07. 2007
65. A. Sroka, S. Olejniczak, M. Sochacki, T. Biela, and M. J. Potrzebowski
Solid State NMR as a tool supporting of optimization of MALDI – TOF - MS analysis
IIIrd Symposium on: nuclear magnetic resonance in chemistry, biology and medicine, Warszawa, 20-22. 09. 2007

f.2. konferencje krajowe

1. M. Koprowski, E. Krawczyk
Stereoselektywna Synteza Optycznie Czynnych Butenolidów w Reakcji Olefinowania Hornera α -Hydroksyketonów
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt S1-PS1-53
2. J. Ławecka, B. Bujnicki, J. Drabowicz, A. Rykowski
Chiralne azasulfinylochromocykle z wbudowanym układem 2,2'-bipirydyny
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt S1-PS2-81
3. J. Ławecka, B. Bujnicki, J. Drabowicz, A. Rykowski
Optycznie czynne mono- i bis-sulfinylowe pochodne 2,2'-bipirydyny jako nowe chiralne katalizatory w reakcjach związków metaloorganicznych z aldehydem benzoowym
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt S1-PS2-82
4. M. Mikina, P. Bałczewski, R. Żurawiński, B. Dudziński
Cyanoetylowanie Poliamin w Reakcji Typu Michaela
X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 22 listopada 2007, P-25
5. W. H. Midura, A. Kuczevska, A. Sobczak, M. Mikołajczyk
Synthesis of (2S,1'R,2'S)-2'-phosphonocyclopropylglycine, conformationally constrained L-AP4 analogue"

6. A. Balińska, W. Wieczorek, M. Mikołajczyk, K. Owsianik
Struktura krystaliczna i molekularna tetrafluoroboranu $\{[(3\alpha R, 7\alpha R)-1,3\text{-dibenzyl-2-oksooctahydro-1H-1,3,2-benzodiazafosfol-2-ilo]metylo\}(\text{dimetylo})\text{sulfoniowego}$
49 Konferencja Krystalograficzna – Sesja Naukowa PTK, Wrocław 28-29 czerwca 2007
7. A. Bodzioch, P. Bałczewski, M. Koprowski, B. Marciniak, E. Rożycka-Sokołowska
Transformacje diarylometanoli do pochodnych poli(hetero)aromatycznych jako cienkowarstwowych materiałów dla elektroniki molekularnej
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12 września 2007, Abstrakt P-85
8. J. Drabowicz, A. Zając, M. Kłos,
Wybrane połączenia heteroorganiczne jako chiralne odczynniki solwatujące (CSA) w spektroskopii NMR
L Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9 – 12 września 2007, Abstrakt S1-PS2-124
9. A. Bodzioch, P. Bałczewski, M. Koprowski, B. Marciniak, E. Rożycka-Sokołowska
Synteza poliaromatycznych i poliheteroaromatycznych węglowodorów jako potencjalnych cienkowarstwowych materiałów dla elektroniki molekularnej w oparciu o nową transformację diarylometanoli
X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem., 22 listopada 2007, Łódź, Abstrakt P-29
10. D. Szymańska, P. Bałczewski
Synteza prekursorów α -fosforylowanych pochodnych azyryny i azyrydyny
X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem., 22 listopada 2007, Łódź, Abstrakt P-26
11. K. Stec-Michalska, Ł. Pęczek, B. Michalski, A. Krakowiak, J. Chojnacki, A. Knopik-Dąbrowicz, M. Jarosińska-Wiśniewska, B. Nawrot
Poziom mRNA receptora somatostatyny typu 3 (SSTR3) w błonie śluzowej żołądka u osób z dyspepsją
XVII Konferencja Naukowo-Szkoleniowa Gastroenterologii Klinicznej WP, Rynia, 10-11.05.2007
12. Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, B. Michalski, J. Chojnacki, G. Klupińska i B. Nawrot
Rodzinne obciążenie nowotworem żołądka a ekspresja genów FHIT i SSTR3
II Polski Kongres Genetyki, Warszawa, 18-20 wrzesień 2007
13. A. Osińska, A. Schmidt, A. Okruszek
Chemiczna synteza koniugatów cytydyny i adenozyiny z 1- α -metylo-D-mannopiranozydem
X Sesja Posterowa Tematów Prac Dyplomowych Środowiska Chemików Łódzkich, Łódź, 20.04.2007
14. A. Okruszek, M. Deka
Synteza koniugatów nukleozydów oraz oligonukleotydydów z 1- α -metylo-D-manno-piranozydem o potencjalnym działaniu przeciwwirusowym lub przeciwnowotworowym
III Krajowy Kongres Biotechnologii, Poznań, 09-12.09.2007
15. M. Deka, A. Okruszek
Biokoniugaty nukleozydów oraz oligonukleotydydów z 1- α -metylo-D-mannopiranozydem jako nowa klasa potencjalnych pro-leków
L Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, wrzesień 2007
16. A. Tomaszewska, A. Krakowiak, R. Pęcherzewska, P. Guga, W. J. Stec
Synteza i właściwości biologiczne stereodefiniowanych tiofosforanowych analogów $A_{P4}A - (R_P, R_P)$ i (S_P, S_P) 1,3-bis(adenozyino-5'-O-tiofosforano)glicerolu
L Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, wrzesień 2007
17. M. Ozga, M. Janicka, A. Krakowiak, W. J. Stec
Hint-1 hydrolase –assisted P-N bond cleavage in nucleoside 5'-O-phosphoramidothioates
L Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, wrzesień 2007
18. M. Socka, M. Florczak, A. Duda
Homo- i Kopolimeryzacja Cyklicznych Estrów Alifatycznych z Wyeliminowaniem Transestryfikacji
50 Jubileuszowy Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12.09.2007, Abstract Book, S3-PS1-4, str. 122
19. W. A. Stańczyk, A. Szeląg
Chemiczna modyfikacja powierzchni krzemu
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne, Chmielno 2007, str 57 (P1)
20. M. Łubkowska, W. A. Stańczyk
Metody syntezy metaloorganicznej w modyfikacji strukturalnej silikonów
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemooorganiczne, Chmielno 2007, str 113 (P37)

21. A. Szeląg, W. Stańczyk
Monowarstwy ciekłokrystaliczne jako elementy techniki falowodowej. Chemia powierzchni krzemu
Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem., Tylmanowa 2007
22. A. Szeląg, W. Stańczyk
Metody charakteryzowania modyfikowanej powierzchni krzemu
50-ty Jubileuszowy Zjazd PTChem., Toruń 2007
23. A. Kowalewska K. Wijas, M. Handke
Alkoksymetylocyklosiloksany – prekursorzy materiałów typu $Si_xO_yC_z$
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Związków Krzemoorganicznych, Chmielno 2007
24. P. Pospiech, M. Cypryk
Katalizatory palladowe w syntezie organicznej
Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Tylmanowa, 18-22.04.2007
25. M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec
Polisiloksany jako nośniki katalizatorów - badania aktywności oraz analiza teoretyczna
50 Zjazd PTChem, Toruń 2007
26. M. Cypryk, P. Pospiech, A. Różańska, K. Strzelec
Badania przydatności polisiloksanów jako nośników palladu i rodu
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemoorganiczne, Chmielno 2007
27. M. Cypryk, B. Delczyk
Gradientowe kopolimery (trifluoropropylo)metylosiloksanowe
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemoorganiczne, 17-19 września 2007, Chmielno
28. U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel, D. Kręgiel, A. Rygała, W. Ambroziak
Biobójcze materiały krzemoorganiczne oparte na polisiloksanach podstawionych grupami antymikrobowymi
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemoorganiczne, 17-19 września 2007, Chmielno, Materiały zjazdowe str. 65
29. U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel
Polisiloksany podstawione azotowymi grupami kationowymi o działaniu biobójczym
X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 22 listopada 2007, Materiały zjazdowe P-28
30. G. Janikowska, U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski
Aktywność biologiczna nowosyntezowanych pochodnych polisiloksanów
Naukowy Zjazd Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego, Katowice-Spodek, 25-28 września 2007, Streszczenia, Tom III, str. 271-272
31. K. Różga-Wijas, J. Chojnowski, U. Mizerska, W. Fortuniak, R. Hałasa, W. Werel
Sfunkcjonalizowane materiały hybrydowe krzemionkowo-siloksanowe i krzemionkowo-akrylowe
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemoorganiczne, 17-19 września 2007, Chmielno
32. J. Chruściel, M. Fejdyś-Kaczmarek, Z. Michalska, W. Fortuniak
Nowe rozgałęzione polimetylowodorosiloksany – synteza, charakterystyka i zastosowanie
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemoorganiczne, 17-19 września 2007, Chmielno
33. J. Kurjata, J. Chojnowski
Zastosowanie polimeryzacji ATRP do syntezy kopolimerów siloksanowo-akrylowych o różnej topologii
XIII Ogólnopolskie Sympozjum Krzemoorganiczne, 17-19 września 2007, Chmielno
34. P. Wozniak, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Polimerowo-nieorganiczne materiały hybrydowe do hodowli komórkowych
Zjazd PTChem, 9-12 września 2007, Toruń
35. 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
Wiosenny Zjazd Naukowy Sekcji Studenckiej PTChem, Tylmanowa, 12-14. 04. 2007
36. A. Sroka, S. Olejniczak, M. Sochacki, J. Libiszowski, M. J. Potrzebowski
Badanie wpływu przygotowania próbki na jakość widm MALDI-TOF na przykładzie analizy polilaktydu
50 Zjazd PTChem i SiTPChem, Toruń, 9-12. 09.2007