

CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH PAN

SPRAWOZDANIE

Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ

w roku **2008**

(Wersja poprawiona)

Materiały

na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM PAN

w dniu 9 marca 2009

Łódź, styczeń 2009

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 2008 r.....	iv
Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2008 roku.....	v
Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2008 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.....	3
Rozwój kadry naukowej.....	4
Działalność dydaktyczna.....	4
Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów.....	4
Biblioteka.....	4
Nagrody i wyróżnienia.....	5
SPRAWOZDANIA Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ	
Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej.....	7
Zakład Chemii Heteroorganicznej.....	9
Zakład Chemii Bioorganicznej.....	11
Zakład Chemii Polimerów.....	15
Zakład Fizyki Polimerów.....	18
Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych.....	21
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych.....	23
REALIZACJA GRANTÓW	
Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych.....	26
Granty MNiSW.....	28
Inne granty i zlecenia.....	43
Działalność w ramach sieci naukowych.....	45
SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ	
Wymiana osobowa.....	51
SPIS PUBLIKACJI REFERATÓW I KOMUNIKATÓW	
Spis publikacji wydrukowanych w 2008 r.....	53
a. Monografie, syntezy, podręczniki.....	53
b. Artykuły przeglądowe.....	55
c. Artykuły naukowe.....	55
c. 1. Artykuły naukowe w czasopismach, które ukazały się dotychczas tylko w wersji elektronicznej.....	61
c. 2. Publikacje w materiałach konferencyjnych.....	62
d. Referaty.....	62
d.1. Referaty –konferencje międzynarodowe.....	62
d.2. Referaty-konferencje krajowe.....	65
d.3. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną.....	66
d.4. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych.....	68
e. Komunikaty.....	69
e.1. konferencje międzynarodowe.....	69
e.2. konferencje krajowe.....	70
f. Postery.....	71
f.1. konferencje międzynarodowe.....	71
f.2. konferencje krajowe.....	75

Struktura CBMiM PAN

Dyrektor	prof. dr hab. Stanisław Słomkowski
Zastępca Dyrektora d/s Naukowych	prof. dr hab. Marek Potrzebowski
Zastępca Dyrektora d/s Technicznych i Ogólnych	mgr inż. Jerzy Tomczak
Główna Księgowa	mgr Grażyna Jasińska

W skład CBMiM wchodzi następujące zakłady i pracownie:

Zakład Chemii Heteroorganicznej (doc. dr hab. Piotr Kielbasiński)
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 na podstawie informacji uzyskanych 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 hab. Piotr Guga (CBMiM PAN)
Doc. dr hab. Leszek Jarecki (IPPT PAN)
Prof. dr hab. Janusz Jurczak - czł. rzecz. PAN, Przewodniczący Wydziału III PAN
Prof. dr hab. Henryk Kozłowski (UWr)
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Cyryl L. Latos-Grażyński - czł. koresp. PAN (UWr)
Prof. dr hab. Andrzej Legocki - czł. rzecz. PAN (IChB PAN)
Prof. dr hab. Janusz Lipkowski - czł. koresp. PAN (IChF PAN)
Prof. dr hab. Bogdan Marciniec - czł. koresp. PAN (UAM)
Prof. dr hab. Wojciech Markiewicz (IChB PAN)
Prof. dr hab. Mieczysław Mąkosza - czł. rzecz. PAN (IChO PAN)
Prof. dr Jan Michalski - czł. rzecz. PAN (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk - czł. rzecz. PAN (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Grzegorz M. Młostoń (UŁ)
Prof. dr hab. Barbara Nawrot (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Maria Nowakowska (UJ)
Prof. dr hab. Stanisław Penczek - czł. koresp. PAN (CBMiM PAN)
Dr Mirosław Pluta (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Marek Potrzebowski (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Włodzimierz Stańczyk (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Wojciech J. Stec - czł. rzecz. PAN (CBMiM PAN), Wiceprezes PAN
Prof. dr hab. Juliusz Sworakowski (PWr)
Doc. dr hab. Adam Tracz (CBMiM PAN)
Prof. dr hab. Jacek Ulański (PŁ)

Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2008 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*)
Egyptian Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
European Journal of Organic Chemistry (*W. J. Stec*)
e-Polymers (*S. Penczek – Współredaktor Naczelny, S. Słomkowski*)
Heteroatom Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
International Journal of Polymer Analysis and Characterization (*A. Gałęski*)
International Journal of Polymer Science (*M. Cypryk*)
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*)
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*)
The Open Inorganic Chemistry Journal (*J. Drabowicz*)

Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2008 roku

Udział w komitetach organizacyjnych, naukowych, programowych konferencji międzynarodowych:

- J. Drabowicz, VIII International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, Częstochowa, 28 listopada 2008
- J. Drabowicz, The 3rd International Conference of Chemical Industries Research Division of the NRC, Cairo, December 16-18, 2008
- M. Mikołajczyk, członek Międzynarodowego Komitetu Naukowego, 23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, Moscow, Russia, June 29 – July 4, 2008.
- S. Penczek, 4th International Symposium on Novel Materials and Synthesis, Chiny, 2008
- A. Duda, Europolymer Conference 2008 (EUPOC 2008), Gargnano, Włochy, 1-5.06.2008
- A. Gałęski, 3rd ICPBThird International Conference on Polymer Behavior, Multiphysics Approaches for the Behavior of Polymers and Polymer-Based Nanomaterials, Marrakech, Morocco, 2–7.11.2008
- J. Chojnowski, The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, ISOSXV, June 1-6 2008, Jeju, Korea
- S. Słomkowski, Europolymer conference 2008 (EUPOC 2008), Advanced Polymeric Materials for the Energy Resources Exploitation: Synthesis, Properties and Applications, 1 – 5 June, 2008, Gargnano, Lake Garda, Italy
- S. Słomkowski, Progress in Polymer Chemistry and Physics, Seminar of ICP RAS and CMMS PAS, devoted to memory of Professor K. S. Kazanskii, Moscow, October 15-16, 2008
- M. Potrzebowski, IVth Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences, 24 - 26 September 2008, Warsaw, Poland.

Udział w komitetach organizacyjnych, naukowych, programowych konferencji krajowych:

- P. Kielbasiński, przewodniczący, B. Bujnicki, sekretarz, J. Drabowicz, A. Zając, członkowie Komitetu Organizacyjnego, VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź, 10-12 kwietnia 2008
- J. Drabowicz, przewodniczący, P. Kielbasiński, B. Bujnicki, A. Zając, J. Krysiak, P. Łyżwa, XI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 27 listopada 2008
- P. Kielbasiński, wiceprzewodniczący, P. Bałczewski, członek Komitetu Organizacyjnego, 52. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź 12 – 16 września 2009
- J.K. Jeszka, XVI Ogólnopolska konferencja „Kryształ Molekularne 2008”, Poznań/Błaziejewko, 8-10.09.2008
- M. Potrzebowski, S. Kaźmierski, Szkoła Spektroskopii NMR, Łódź, 09.06. 2008

Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2008 roku)

Prof. dr hab. Piotr Bałczewski	członek Prezydium Zarządu Głównego PTChem, przedstawiciel PTChem do Rady Właścicieli Chem. Eur. J., 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, członek Komisji Biotechnologii przy Oddziale PAN w Łodzi
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
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. Stanisław Penczek	członek korespondent PAN , członek Prezydium Komitetu Chemii PAN, członek tytularny Wydziału Polimerów 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)
Prof. 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 rzeczywisty 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

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 2008 została przyznana kwota 9 591 000 zł. Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiSW; w 2008 r. w Centrum realizowano łącznie 34 granty badawcze (w tym 9 w ramach grantów zamawianych), z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 10 projektów i rozpoczęto 5 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). W 2008 rozpoczęto realizację projektu zamawianego koordynowanego przez Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych (zespoły prof. prof. Dudy, Gałęskiego i Penczka).

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. CBMM jest realizatorem trzech zadań badawczych.

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

Ogólna liczba zatrudnionych (stan na 31.12.2008) wynosiła 186 osób (dla 6 osób CBMM było drugim miejscem pracy), w tym 84 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

-profesorów	15
-docentów	8
-adiunktów	28
-asystentów	33
-pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa)	108

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty – ogółem 182, w tym naukowych 77.

Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej i programach operacyjnych

W roku 2008 zakończono realizację projektu w ramach 6. Programu Ramowego Coordination Action *PIAM – Polymer Injection Advance Moulding* – w którym uczestniczył zespół prof. dr. hab. A. Gałęskiego. Na adres koordynatora przesłano końcowy raport i rozliczenie kosztów.

Od 2006 roku realizowany jest projekt badawczy (Integrated Project) *Nanoscale Functionalities for Targeted Drug Delivery of Biopharmaceutics (NANOBIOPHARMACEUTICS)* w ramach 6. Programu Ramowego KE; wśród jego realizatorów jest zespół badawczy Centrum pod kierunkiem prof. S. Słomkowskiego.

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.

W listopadzie 2008 Komisja Europejska podpisała kontrakt na realizację projektu *Microcellular nanocomposite for substitution of Balsa wood and PVC core material* (akronim *NanCore*) w ramach 7. Programu Ramowego. Uczestnikiem tego projektu ze strony Centrum jest zespół pod kierunkiem prof. A. Gałęskiego.

W latach 2006-2008 CBMiM uczestniczyło w realizacji projektu „*Foresight technologiczny w zakresie materiałów polimerowych*” w ramach Sektorowego Programu Operacyjnego - Wzrost Konkurencyjności Przedsiębiorstw na lata 2004-2006. Koordynatorem projektu był Główny Instytut Górnictwa w Katowicach.

CBMiM uczestniczy (od listopada 2008) w realizacji trzech projektów w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka:

- *Biodegradowalne wyroby włókniste* (kierownik projektu-prof. S. Penczek), koordynator Politechnika Łódzka,
- *Funkcjonalne nano i mikromateriały* (kierownik projektu-prof. S. Słomkowski), koordynator Instytut Włókiennictwa,
- *Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu* (kierownik projektu- prof. A. Gałęski), koordynator Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN.

Zawarto umowy o realizację projektów kluczowych w latach 2008-2012.

Działalność naukowa

Publikacje, udział w konferencjach

W 2008 roku ukazało się 117 publikacji (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym 24 rozdziały w monografiach i 5 artykułów przeglądowych.

120 pracowników Centrum brało udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentowano 48 referatów i przedstawiono 120 komunikatów i posterów.

Organizacja konferencji naukowych

CBMiM było organizatorem lub współorganizatorem 4 spotkań naukowych (konferencje, sympozja, workshopy) o charakterze krajowym.

VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej (OSCO VIII), Łódź, 10-12 kwietnia 2008.

Cykliczne sympozja tego typu są organizowane na przemian przez Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi oraz Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie. VIII Sympozjum zostało zorganizowane wspólnym wysiłkiem przez Zakład Chemii Heteroorganicznej CBMiM PAN i Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. W Sympozjum wzięło udział 195 uczestników w tym 90 doktorantów, asystentów i studentów, Wygłoszono 4 wykłady plenarne: L. C. Latos-Grażyński, R. Adamiak, R. Mazurkiewicz, K. Grela i 37 komunikatów, zaprezentowano 100 posterów.

XI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Łódź, 27 listopada 2008. W Sympozjum wzięło udział ponad 70 uczestników (2 z zagranicy), wygłoszono 3 referaty plenarne oraz zaprezentowano 31 plakatów

VIII Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe „Postęp w polimeryzacji kontrolowanej” CBMiM PAN w Łodzi, 19 czerwca 2008 r.

Organizatorzy: CBMiM PAN w Łodzi i Sekcja Polimerów PTChem. (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:

1. Korelacja struktury z reaktywnością w rodnikowej polimeryzacji z przeniesieniem atomu (ATRP) oraz w innych kontrolowanych polimeryzacjach rodnikowych (CRP).
2. Przeniesienie elektronu typu "inner sphere" i "outer sphere" w ATRP ?
3. Hybrydowe, organiczno-nieorganiczne cząstki: synteza i właściwości.
4. Bio-koniugaty otrzymywane metodą CRP.

W Warsztatach wzięło udział 69 osób z 12 krajowych ośrodków naukowych.

Szkoła Spektroskopii NMR, Łódź

9 czerwca 2008 r. w CBMiM PAN odbyło się piąte spotkanie Szkoły Spektroskopii NMR. Organizowane są one corocznie przez prof. Marka Potrzebowskiiego w ramach działalności Sekcji Spektroskopii NMR przy PTChem. Tegoroczny zjazd poświęcony był problemom związanym z analizą eksperymentów NMR z wykorzystaniem metod matematycznych. W ramach zajęć odbyły się dwa wykłady pt.: „*Wprowadzenie do mechaniki kwantowej układów spinowych. Reguły ewolucji*” i „*Cykle fazowe i impulsy PFG. Przykłady prostych sekwencji*” wygłoszone przez doktorantów Uniwersytetu Warszawskiego: Krzysztofa Kaźmierczuka i Annę Zawadzką. Prelegenci realizują swoje prace pod

kierunkiem prof. Wiktora Koźmińskiego. W odróżnieniu od lat poprzednich, w czasie tegorocznego spotkania zorganizowane zostały zajęcia praktyczne, w czasie których uczestnicy mogli praktycznie wykorzystać nabytą w czasie wykładów wiedzę. Pomimo bardzo specjalistycznego charakteru tegorocznej Szkoły Spektroskopii NMR, zainteresowanie było bardzo duże. W organizowanym zjeździe wzięło udział ponad 50 osób z wielu ośrodków naukowych w całym kraju.

Sieci naukowe

CBMiM jest koordynatorem sieci naukowej: „*Nowe zastosowania spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w chemii, biologii, farmacji i medycynie*”, w realizacji którego uczestniczą: Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Instytut Chemii Organicznej PAN, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Szkoła Zaawansowanych Technologii Chemicznych i Materiałowych Politechniki Warszawskiej, Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, Instytut Biochemii i Biofizyki PAN, Narodowy Instytut Leków, Instytut „Pomnik-Centrum Zdrowia Dziecka”.

Centrum jest również uczestnikiem dwu 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. Niestety, ta ostatnia nie uzyskała finansowania w roku 2008.

Szczegółowe omówienie działalności w ramach sieci naukowych opisano w dalszej części sprawozdania.

W dniach 21-22 stycznia 2009 miała miejsce doroczna **Sesja Sprawozdawcza**, w czasie której, po raz pierwszy, prezentowano dorobek zakładów i pracowni w 2008 roku w panelach tematycznych. Integralną częścią Sesji była prezentacja posterów, które były prezentowane przez pracowników Centrum na imprezach naukowych w 2008 roku. Program Sesji stanowi załącznik 1 do niniejszego sprawozdania.

Patenty

Patenty uzyskane w kraju w 2008 r.

- Patent Nr 198437 z dnia 08.09.2008 r. (ze zgłoszenia nr P-353730 z dn. 07.05.2002 r.) p.t.: „Sposób modyfikacji polietylenu lub polipropylenu” - wspólny z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie – po 50 %
Autorzy: Izabella Legocka, Zbigniew Bartczak, Andrzej Gałęski, Ewa Tulińska-Łukaszewska, Elżbieta Bujnowska
- Patent Nr 199481 z dnia 04.12.2008 r. (ze zgłoszenia nr P-370998 z dn. 03.11.2004 r.) p.t.: „Sposób wytwarzania trifosforanów i difosforanów alkoholi oraz ich analogi”
Autorzy: Wojciech J. Stec, Konrad Misiura.
- Patent Nr 198175 z dnia 06.08.2008 r. (ze zgłoszenia P-350956 z dn. 29.11.2001 r.) p.t.: „Polimer deoksyrybonukleidowy oraz monomer wyjściowy tego polimeru o strukturze kwasu bis-(hydroksymetylo)fosfinowego”.
Autorzy: Barbara Nawrot, Wojciech J. Stec, Olga Michalak
- Patent Nr 196844 z dnia 15.02.2008 r. (ze zgłoszenia P-351799 z dn. 22.01.2002 r.) p.t.: „Sposób oznaczania antygenów lub przeciwciał, zwłaszcza albuminy, fibrynogenu i ludzkich immunoglobulin”
Autorzy: Teresa Basińska, Stanisław Słomkowski

Zgłoszenia patentowe dokonane w UP RP w 2008 r.

- „Nowe skondensowane węglowodory poliaromatyczne i poliheteroaromatyczne, sposób ich wytwarzania oraz związki pośrednie”
Autorzy: Piotr Bałczewski, Agnieszka Bodzioch, Marek Koprowski
Zgłoszenie nr P-3885794 z dnia 31.07.2008 r.
- „Sposób wytwarzania włóknistego węgla wapnia.”
Autorzy: Stanisław Penczek, Krzysztof Kalużyński, Julia Pretula, Błażej Wiśniewski
Zgłoszenie nr P- 386959 z dnia 30.12.2008 r.

Rozwój kadry naukowej

Trzech pracowników Centrum otrzymało tytuł profesora:

- Piotr Bałczewski
- Jeremiasz Krzysztof Jeszka
- Ewa Piórkowska-Gałęska

W 2008 nadano stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych następującym pracownikom:

- Piotr Guga - Kompleksy stereozdefiniowanych tiofosforanowych i selenofosforanowych analogów DNA z matrycami DNA i RNA
- Ewa Krawczyk-Sójka - Nowe zastosowania estrów kwasów fosforowych w syntezie wybranych związków o znaczeniu biologicznym.

a stopień doktora nauk chemicznych otrzymali:

- Daria Zielińska - Synthesis of Oligo-N3'-P5'-(Thio)phosphoramidate Lipid Conjugates as Telomerase Inhibitors
- Katarzyna Kubiak - Modulacja zdolności krótkich interferujących RNA do wyciszania ekspresji genów
- Michał Rachwałski - Katalizowane enzymami deracemizacja i desymetryzacja jako metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN w 2008 r. przyjęło 16 nowych 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. W roku 2008 rozliczono z powodzeniem ten projekt z Urzędem Marszałkowskim

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 2008 r. wykonano ok 10 000 widm NMR (w tym ok 1 700 zleceń zewnętrznych) oraz ok. 2 300 widm masowych (w tym ok. 500 zleceń zewnętrznych).

Pracownia Mikroanalizy wykonała w 2008 r. ok. 2 200 analiz ponad 1 400 próbek (w tym ok. 500 próbek z zewnątrz). W wyniku wygranego przetargu Pracownia Mikroanalizy wykonuje analizę ponad 400 próbek dla Wydziału Inżynierii Ładowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

Biblioteka

W 2008 zakupiono 77 książek. Biblioteka dysponuje księgozbiorem liczącym 5888 pozycji. W książce obecności, do której wpisują się osoby korzystające w danym dniu z biblioteki, znajduje się 2 027 wpisów, w tym ok. 150 spoza Centrum. W bieżącej prenumeracie jest ok. 100 tytułów czasopism krajowych i zagranicznych, a zbiór czasopism liczy 10 350 woluminów.

Oprócz tradycyjnych czasopism użytkownicy biblioteki mają dostęp online do baz danych różnych wydawców:

- *Royal Society of Chemistry (full collection)*
- *Royal Society of Chemistry (archives)*
- *Wiley (online package)*
- *Beilstein*
- *Science Direct (Elsevier)*
- *American Chemical Society*
- *Springer*
- *Science Citation Index Expanded*

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:

- dr Renata Karczmarek; Nagroda Prezydium PAN w Łodzi i Konferencji Rektorów Państwowych Uczelni Wyższych m. Łodzi za rok 2007 w dziedzinie nauk biologiczno-medycznych.
- dr Katarzyna Kubiak, dr hab. Elżbieta Sochacka (PŁ), mgr Julia Kaźmierczak, mgr Maria Maszewska, dr Magdalena Janicka, Genowefa Nowak, dr hab. Barbara Nawrot; Nagroda Sigma-Aldrich i Polskiego Towarzystwa Biochemicznego za najlepszą pracę z chemii i biochemii kwasów nukleinowych w Polsce w 2007r.
- mgr Tomasz Makowski, nagroda za najlepszą prezentację podczas 1st International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientists INTERTECH 2008, Poznań, 17-18 April 2008

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2008 roku

- Oznaczenie nadmiarów enancjomerycznych kilku biologicznie aktywnych alkaloidów (J. Drabowicz)
- Otrzymanie nowego chiralnego ligandu ferrocenyloazyrydynowego i utworzenie jego kompleksów z rodem i rutenem (W. H. Midura)
- W widmach ^{31}P NMR oligonukleotydu (All-R_p-PS)-DNA znakowanego aktywnym magnetycznie selenem-77 stwierdzono zmniejszenie wartości stałej sprzężenia $^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ w **dupleksie równoległym** z matrycą RNA (758 Hz) w stosunku do **pojedynczej nici** (781.4 Hz) co wskazuje na zmniejszenie rzędu wiązania P-Se na skutek zaangażowania atomu selenu w oddziaływania stabilizujące dupleks. (A. Maciaszek, P. Guga)
- Potwierdzenie, że w warunkach *in vitro* All-R_p-PS-DNA hamuje proces odwrotnej transkrypcji, natomiast w systemie komórkowym uzyskuje się wyciszenie docelowego genu BACE na poziomie mRNA o 30-50% i na poziomie białka o 20-30%. (A. Maciaszek, B. Rębowska, M. Sierant, J. Kaźmierczak-Barańska)
- Wykazanie, że dwa deoksyrybozomy 10-23, zawierające w domenie katalitycznej jednostkę T8 modyfikowaną karboksamidem glicyny lub metyloamino-*N*-etyloimidazolem, są zdolne do katalitycznej hydrolizy substratu bez obecności jonów Mg^{2+} . (K. Majchrzak, B. Nawrot; w ramach współpracy z E. Sochacką, IChO PŁ)
- Wykazanie, że acyloamidofosforany AZT i d4T, będące związkami o charakterze proleków, są inhibitorami polimerazy DNA KF(-) i nie są substratami dla tego enzymu i jego wersji egzo (+), natomiast prolinamidowa pochodna fosforanu d4T jest substratem dla polimerazy „Therminator”. (A. Pietkiewicz, K. Kulik)
- Stwierdzenie, że izomer *fast* 5'-O-fluorotiofosforanu adenozyiny (szybciej migrujący w warunkach RP-HPLC) ulega hydrolizie katalizowanej przez Hint1 dwukrotnie szybciej niż izomer *slow*. (A. Krakowiak)
- Zbadanie struktury produktów powstających w reakcji polikondensacji kwasu fosforowego z trimetylopropanem (TMP) w tym również produktów o względnie dużych masach molowych powyżej 10^3 (J. Pretuła, K. Kałużński, S. Penczek)
- Wyznaczenie współczynników przeliczeniowych „mas cząsteczkowych” gwiazdzistych polimerów laktydu wyznaczonych na podstawie standardów PS na masy absolutne poprzez połączenie metody kalibracyjnej z bezwzględnym pomiarem masy cząsteczkowej (T. Biela)
- Zbadanie i ustalenie mechanizmu kationowej polimeryzacji laktydu oraz polimeryzacji laktydu inicjowanej pochodnymi nie zawierającymi atomów metali, takich jak karbeny oraz silne zasady azotowe (M. Baško, A. Kowalski, A. Duda)
- Zastosowanie polarnej i silnie solwatującej aniony mieszaniny cieczy jonowej z dwutlenkiem siarki (IL-SO₂ nie stosowanej dotychczas jako rozpuszczalnik w procesach polimeryzacji) w polimeryzacji jonowej (T. Biedroń, P. Kubisa)
- Opracowanie nowego algorytmu pozwalającego modelować kinetykę procesów polimeryzacji w szczególności wyznaczać współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji (R. Szymański)
- Wykazanie, że odkształcenia ścinające wpływają silnie na temperaturę krystalizacji nanokompozytu izotaktycznego polipropylenu z montmorylonitem (E. Piórkowska z zespołem)
- Nanokompozyty PP z POSS, w których nie zachodzi szczepienie, wykazują separację składników podczas krystalizacji, która prowadzi m.in. do wzmożonego tworzenia się kryształów PP fazy γ zamiast zwykle powstających kryształów fazy α . (Z. Bartczak)
- Wykazanie, że warstwy dyskotycznego ciekłego kryształu otrzymywane metodą zone casting wykazują lepsze uporządkowanie aniżeli warstwy orientowane mechanicznie. (T. Makowski, A. Tracz)
- Zbadanie struktury chemicznej oraz właściwości fizycznych, optycznych i mechanicznych warstw węgla krzemu wytwarzanych w selektywnym procesie plazmowym CVD z bis(dimetylosililo)etanu. (A. Wróbel)
- Synteza i zbadanie żeli krzemionkowych otrzymanych w wyniku reakcji zol-żel organotrialkoksylianów zawierających grupy oligometakrylanowe. (J. Chojnowski)

- Synteza ftalocyjaniny podstawionej podstawnikami pentametylodisiloksanowymi jako warstwy detekcji czujników opartych na FET (tranzystorach polowych) (W. Stańczyk)
- Wykazanie (obliczenia DFT mechanizmu hydrolizy i kondensacji alkoksyloksanów katalizowanej jonami fluorkowymi), że w tych reakcjach anion fluorkowy oprócz roli zasady ułatwiającej podstawienie nukleofilowe, odgrywa również rolę organizującą pierścienie cyklosiloksanów w kompleksy ułatwiające ich spinanie. (M. Cypryk)
- Opracowanie sposobu dostarczania leków do endotelium z wykorzystaniem jako nośników mikrosfer poliestrowych. (M. Gadzinowski)
- Rozwój metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektroskopii mas (M. J. Potrzebowski, M. Sochacki, S. Kaźmierski, E. Drabik)
- Zastosowania spektroskopii NMR i spektrometrii MAS w badaniach nanomateriałów polimerowych. (M. Potrzebowski, A. Sroka)
- Spektroskopia MRJ w ciele stałym jako narzędzie w badaniach organizacji fazy substancji polidispersyjnych. Korelacje między widmami MRJ a dyfraktogramami rentgenowskimi substancji sproszkowanych. (M. Potrzebowski, A. Jeziorna, 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 asymetryczną syntezą 6,6'- bis(alkanosulfinylo)-2,2'-bipirydyn w reakcjach utleniania wyjściowych siarczków za pomocą odczynnika Davisa i procedury Kagana. Wybrane optycznie czynne pochodne sulfinylowe wykorzystano jako katalizatory w wybranych reakcjach syntezy asymetrycznej. Wyniki te stały się przedmiotem komunikatu opublikowanego w Tetrahedron Letters i pełnej publikacji zaakceptowanej do druku w Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements.. Przy współpracy z zespołem prof. Stevensa (Uniwersytet Gent) przeprowadzono wstępne badania nad asymetryczną wersją tandemowej addycji 1,2 i 1,4 fosforynów do imin pochodnych α,β - nienasyconych aldehydów. Jako struktury modelowe wykorzystano w tym celu iminę aldehydu cynamonowego oraz optycznie czynnej α -fenyloetyloaminy. Przy współpracy z tym zespołem przeprowadzono również rozpoznawcze eksperymenty nad utlenianiem siarczków do sulfotlenków techniką "mikroreaktorową". Przy współpracy z zespołem prof. W. Nakanishi (Uniwersytet w Wakayama) kontynuowano badania nad syntezą selenotlenków, w których podstawniki selenoorganiczne znajdują się w pozycjach 1,8 naftalenu. Fragmenty tych badań są przedmiotem publikacji zaakceptowanej do druku w New. J. Chem. 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 oraz optycznie czynnego sulfotlenku fenylowo „perfluorokumylowego”.

Kontynuując wspólne z Uniwersytetem w Caen (Francja) badania reakcji addycji Michaela odczynników nukleofilowych do heteroorganicznego akceptora: S-tlenku 2,3-didehydro-2-fosfonotiolanu skorygowano poprzednie wyniki, wykonując m.in. niskotemperaturowe badania przebiegu reakcji za pomocą ^{31}P NMR. Potwierdzono wieloetapowy przebieg addycji, polegający na pośrednim tworzeniu się wszystkich możliwych diastereomerów produktu, ulegających finalnie przegrupowaniu do jednego, termodynamicznie najtrwalszego diastereomeru. Stosując obie enancjomerycznie wzbogacone formy chiralnego akceptora udowodniono, że reakcja przebiega w pełni enancjoselektywnie. Uzyskane wyniki zostały zebrane w formie wspólnej publikacji, przyjętej do druku w Tetrahedron: Asymmetry.

Opracowano metodę bezpośredniej syntezy sulfonianów i tiolosulfonianów alkilowych polegającą na reakcji kwasów sulfinowych odpowiednio z alkoholami lub tiolami w obecności triflanu skandiu lub iterbu jako katalizatorów. Wyniki opublikowano w Synthesis.

W ramach współpracy z AJD otrzymano nowe ciecze jonowe: chlorki metylotiometylopirydyniowy, metylotiometylizochinoliniowy, 1-metylotiometylo-3-metyloimidazoliowy oraz 1-metylotiometylo-3-n-butyloimidazoliowy, z których każdy poddano asymetrycznemu utlenianiu za pomocą (+) i (-) - (8,8-dichlorokamforylosulfonylo)-oksazyrydyn. Otrzymane sulfotlenki były trwałe chemicznie, ale reakcja utleniania okazała się niestereoselektywna. W reakcji benzyloowania anionu malonianu, dokonanej w warunkach przeniesienia fazowego, otrzymane sole sulfoniowe nie wykazywały właściwości katalitycznych. Nie były też aktywne w reakcjach sprzęgania.

Kontynuowano badania nad totalną syntezą kwasu turiferowego. Zoptymalizowano warunki reakcji utleniania prowadzącej do 2-(6-(aryloksy- (3,4,5-trimetoksyfenylo) metylo) benzo[d][1,3] diokso-5-ylo)-2-okso etylofosfonianów (kluczowych półproduktów w syntezie kwasu turiferowego) dostosowując odczynnik utleniający do struktury substratu. Przeprowadzono badania nad selektywną debenzylacją (Z)-etylo 4-(6-(aryloksy (3,4,5-trimetoksyfenylo) metylo) benzo[d][1,3] diokso-5-ylo)-3-(dialkylfosforylo)-4-oksobut-2-enonianów w różnorodnych warunkach. Zsyntetyzowano różnorodnie funkcjonalizowane zaawansowane prekursorzy do syntezy optycznie czynnego kwasu turiferowego.

Wykorzystując metody obliczeniowe wyjaśniono wpływ podstawników kwasu tiofosfinowego, reagenta nukleofilowego i kierunku ataku (atom tlenu i siarki) na termodynamikę reakcji podstawienia

nukleofilowego kwasów tiofosfinowych. Badano również mechanizm reakcji otwarcia pierścienia w cyklicznej pochodnej estru kwasu ditiofosforowego (V), w wyniku ataku czynnika nukleofilowego: jonu pirofosforanowego $P_4O_7^{4-}$ i $PO_3CH_2PO_3^{4-}$ na chiralny atom fosforu. Przemiana z udziałem jonu pirofosforanowego powoduje racemizację produktu, podczas gdy jon $PO_3CH_2PO_3^{4-}$ prowadzi do całkowitej inwersji konfiguracji atomu fosforu. Uwzględnienie procesu pseudorotacji Berry'ego i pseudorotacji typu „turn-stile”.

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

Prowadzono badania nad syntezą dendrymerów posiadających w swej strukturze zarówno szkielet kwasu benzeno-trikarboksylowego jak i fosforowego, które w założeniu hipotezy poliwiązalności mogą być same w sobie lekami przeciwwirusowymi. Otrzymano serię monomerów, pochodnych kwasu 1,3,5-benzeno-trikarboksylowego, odpowiednio zablokowanych różnymi grupami zabezpieczającymi (allil, benzyl, metyl, tetrahydropiranyl), które stały się już przydatnymi blokami budulcowymi w w/w syntezie. Prezentowane podejście wykorzystuje kluczową obserwację, że w odpowiednio dobranych warunkach, ester trimetylowy kwasu 1,3,5-benzeno-trikarboksylowego można łatwo i z wysoką wydajnością (82%) zhydrolizować do odpowiedniego monoestru.

Podjęto próby stereoselektywnej syntezy fosfonowego analogu neurotransmitera LY354740. Kluczowym etapem syntezy było cyklopropanowanie 2-p-toliliosulfinylocyklopentenonu za pomocą ylidu fosfosforylometylidenodimetylosulfoniowego. Stwierdzono, że indukcja asymetryczna w istotny sposób zależy od podstawników w fosfonianie. Dla estru metylowego była ona niewielka, a otrzymanych diastereomerów nie udało się rozdzielić. Wykorzystanie cyklicznego estru zapewnia wysoką indukcję, powstają tylko 2 diastereomery w stosunku 8:1. Niestety uzyskane dotąd wydajności nie są zadowalające.

Dopracowano warunki syntezy ylidu sulfoniowego z chiralnym podstawnikiem fosfonamidowym. Otrzymany ylid zastosowano z powodzeniem jako substrat w reakcji z aktywowanymi olefinami w syntezie chiralnych cyklopropanów podstawionych zarówno grupą fosfonamidową jak i grupami karboalkoksyłowymi, fosfonianowymi i metylowymi.

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

W ramach nowej tematyki realizowanej we współpracy z ośrodkiem w Tuluzie, rozpoczęto badania dotyczące syntezy nowych chiralnych ligandów ferrocenyloazyrydynowych i ich zastosowania w asymetrycznej katalizie. Opracowano metodę syntezy 1-(2'-difenylfosfino)ferrocenylometrylo 2,2-dimetyloazyrydyny, polegającą na podstawieniu odpowiedniej soli amoniowej 1,1-dimetyloazyrydyną, a następnie uwolnieniu fosfiny przez desulfurację fosfinosiarczku. Stwierdzono, że w tym układzie azyrydyna jest mało efektywnym nukleofilem i jej podstawienie wymaga dość drastycznych warunków – długotrwałe ogrzewanie we wrzącym etanolu. Otrzymany ligand wykorzystano w syntezie kompleksów z rodem i rutenem. Zważywszy na obecność dwóch rodzajów chiralności planarną i centralną przeprowadzono wnikliwe badania strukturalne otrzymanych układów.

1.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

W ramach wstępnych rozpoznawczych badań nad syntezą obu enancjomerów modafinilu, psychostymulatora stosowanego w leczeniu narkolepsji (snów napadowych) oraz ADHD, zsyntetyzowano racemiczny substrat, sulfotlenek cyjanometrylowo difenylometrylowy i podjęto próbę jego kinetycznego rozdziału na drodze katalizowanej nitrylazami hydrolizy.

Niestety, mimo zastosowania opracowanej już wcześniej w Zespole procedury (opublikowanej w *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, 19, 562-567), substrat ten okazał się niereaktywny. Trwają próby z zastosowaniem bardziej efektywnych enzymów hydrolizujących nitryle.

Mając na celu syntezę enancjomerycznie czystych analogów sulforafanu, inhibitora niektórych typów nowotworów, w których grupa metylowa związana z sulfinylowym atomem siarki zastąpiona zostanie różnymi podstawnikami fluoroorganicznymi (RF), podjęto próbę opracowania wydajnej metody syntezy odpowiednich sulfidów jako substratów do katalizowanego enzymatycznie (np.: przy użyciu peroksydaz lub mikroorganizmów) enancjoselektywnego utleniania prowadzącego do obu enancjomerów S-chiralnych produktów – odpowiednich sulfotlenków. Jak dotąd, nie udało się jednak osiągnąć zamierzonego celu z uwagi na zbyt niskie wydajności oczekiwanych produktów. Prace będą kontynuowane.

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 poliole, poliaminy, aminoalkohole, aminokwasy - potencjalne regulatory procesów fizjologicznych.

2.1 Synteza *P*-modyfikowanych analogów oligonukleotydów.

Na przykładzie syntezy „chimerycznego” PS/PO oligonukleotydu $T_{PO}T_{PO}T_{PNS}T$ wykazano, że tert-butylo-nadtlenotrimetylosilan efektywnie przekształca internukleotydowe wiązanie fosforynowe (PIII) w fosforanowe (PV) i jednocześnie nie utlenia niechronionej funkcji amidotiofosforanowej. Opracowane warunki umożliwiają użycie w jednej syntezie metod amidofosforynowej i oksatiafosforanowej w celu otrzymania chimerycznych PO/PS/PSN-oligonukleotydów zawierających stereozdefiniowane wiązania tiofosforanowe i amidotiofosforanowe.

Metodą oksatiafosforanową otrzymano koniugaty adenozyiny z tiofosforylowanym benzamidem, nikotynamidem oraz amidem *N*-acylofenyloalaniny. Ich utlenienie za pomocą jodoksybenzenu prowadziło do odpowiednich fosforylowych koniugatów. Związki te zostały przekazane do badań jako potencjalne substraty lub inhibitory polimerazy RNA.

Sprawdzono, czy polimeraza jota (otrzymana dzięki uprzejmości Profesora Rogera Woodgate z Laboratory of Genomic Integrity, National Institute of Child Health and Human Development, NIH, USA) zdolna jest do syntezy purynowych oligonukleotydów tiofosforanowych z atomem siarki w pozycji R_P . Cechą charakterystyczną polimerazy jota jest powstawanie w jej centrum aktywnym wiązań typu Hoogsteena pomiędzy zasadami matrycy i substratu NTP. Za pomocą chromatografii HPLC rozdzielono dATP(α S) i dGTP(α S) na diastereoizomery. Stwierdzono, że w standardowej reakcji „*primer extension assay*” polimeraza jota nie włącza żadnego z *P*-diastereoizomerów dATP(α S) i dGTP(α S). Po 10- i 20-krotnym zwiększeniu stężenia polimerazy oraz 2- i 4,5-krotnym zwiększeniu stężenia jonów magnezu uzyskano produkty z substratem zarówno S_P jak i R_P dGTP α S, co wskazuje na brak stereoselektywności tej polimerazy.

W poszukiwaniu analogów DNA tworzących trwałe dupleksy i trypleksy równoległe sięgnięto do tiofosforanowych analogów nukleozydów typu LNA (opracowanych przez prof. J. Wengela). Wykonano syntezę oksatiafosforanowej pochodnej nukleozydu DMT $_L G^{dmf}$ i opracowano warunki jego rozdzielania na diastereoizomery.

Kontynuując prace nad określeniem właściwości nowych fosfonianowych analogów nukleotydów wykonano syntezę chimerycznych oligonukleotydów T_{12} zawierających pojedynczą stereozdefiniowaną modyfikację propionitrylofosfonianową i propionamidofosfonianową. Związki oczyszczono za pomocą RP-HPLC i wykonano pomiary temperatur mięknienia oraz wyznaczono parametry termodynamiczne dla dysocjacji heterodupleksów utworzonych pomiędzy tymi oligonukleotydami a komplementarnymi matrycami DNA i RNA. Dla matrycy DNA i izomerów R_P obydwu analogów fosfonianowych stwierdzono jedynie niewielkie obniżenie temperatury mięknienia (o mniej niż 2°C) w stosunku do T_m zmierzonego dla referencyjnego dupleksu T_{12}/dA_{12} , natomiast dla izomerów S_P parametr T_m uległ obniżeniu, odpowiednio, o 7 i 12°C.

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

Zweryfikowano koncepcję zastosowania stereozdefiniowanych tiofosforanowych oligonukleotydów homopurynowych o konfiguracji All- R_P jako inhibitorów ekspresji genów. Badania przeprowadzono w modelu mRNA białka BACE1. Zastosowano trzy serie oligonukleotydów homopurynowych, skierowanych na trzy odrębne sekwencje docelowe w genie BACE1 (B12, B13 i W). Każda seria zawierała oligonukleotyd niemodyfikowany (okso) i dwa tiofosforanowe (mix i R_P). Przeprowadzono eksperymenty komórkowe (transfekcje oligonukleotydów do komórek SH-SY5Y oraz hybrydyzację oligonukleotydów z całkowitym komórkowym RNA w warunkach *in vitro*).

a) Dla oligonukleotydów tiofosforanowych B12 R_P i w wyższych stężeniach B12 mix w reakcji *in vitro* zaobserwowano obniżony poziom produktu reakcji RT-PCR, co sugeruje, że oligonukleotydy

tworzą trwałe kompleksy z docelowym fragmentem mRNA BACE1. Oligonukleotyd B12 (oxo) oraz oligonukleotydy B13 (oxo, mix i R_P) nie wykazywały podobnych właściwości.

b) W eksperymentach komórkowych do wprowadzenia oligonukleotydów zastosowano czynnik transfekcyjny w stężeniach znacznie przekraczających normy wyznaczone przez producenta. Jednak obserwacje mikroskopowe nie wykazały toksycznego działania tego czynnika w próbach badanych w porównaniu z kontrolą.

c) Analiza poziomu mRNA i białka wyizolowanego z komórek SH-SY5Y po transfekcji badanych oligonukleotydów wykazała, że jedynie oligonukleotydy B12 i W zawierające wiązania internukleotydowe typu PS o konfiguracji R_P modulują ekspresję genu BACE1. Powodowały one 30 - 50 % wyciszenie genu na poziomie mRNA i 20-30 % na poziomie białka.

Kontynuowano badania nad mechanizmem desulfuracji 5'-O-tiofosforanów nukleozydów NMPS i dNMPS. Związki te ulegają desulfuracji w warunkach *in vitro* w obecności hydrolazy Hint1. W roku sprawozdawczym celem było ustalenie, czy ten sam enzym bierze udział w desulfuracji NMPS i dNMPS we wnętrzu komórki. W pierwszym etapie sprawdzono, czy poziom desulfuracji AMPS zmniejsza się po wyciszeniu ekspresji Hint1. Zaprojektowano, zsyntezowano i zanalizowano aktywność wyciszającą trzech różnych siRNA skierowanych na gen HINT1. Najbardziej aktywne siRNA wyciszało gen Hint1 do poziomu ok. 10% mRNA i mniej niż 25% białka. Z komórek takich wyizolowano frakcję cytozolową, którą następnie użyto w reakcji enzymatycznej desulfuracji substratu AMPS. Stwierdzono, że reakcja ta przebiegała znacznie wolniej (szybkość obniżona do 40 %) niż w ekstrakcie z komórek kontrolnych. Wynik ten po raz pierwszy sugeruje, że hydrolaza Hint1 może być odpowiedzialna za wewnątrzkomórkową desulfurację 5'-O-tiofosforanów nukleozydów.

Stwierdzono, że 5'-O-fluorotiofosforan adenozyiny (AMPSF) ulega hydrolitycznemu rozerwaniu wiązania P-F katalizowanemu za pomocą hydrolazy Hint1. Izomer *fast* (szybciej migrujący w warunkach RP-HPLC) był hydrolizowany dwukrotnie szybciej niż izomer *slow*. Reakcji tej towarzyszył proces desulfuracji.

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

W ramach współpracy z prof. Elżbietą Sochacką (IChO PŁ) podjęto badania nad aktywnością deoksyrybozymów 10-23, zawierających w domenie katalitycznej jednostki dA (pozycja 5 lub 15) lub T (pozycja 4 lub 8) modyfikowane grupami alkiłaminowymi. Celem badań była analiza katalitycznych właściwości tak modyfikowanych DNAzymów bez udziału jonów metali. Reakcję hydrolizy substratu przeprowadzono w warunkach pojedynczego obrotu w obecności i bez udziału jonów Mg²⁺. W wyniku analizy elektroforetycznej zidentyfikowano dwa deoksyrybozomy (D8 i D9, modyfikowane karboksamidem glicyny lub metyloamino-*N*-etyloimidazolem), które hydrolizowały substrat w buforze bez jonów Mg²⁺. Należy podkreślić, iż obydwa aktywne enzymy posiadały modyfikację reszty tymidyny w pozycji 8 oligonukleotydu, która według wielu autorów jest nieistotna dla właściwości katalitycznych domeny 10-23. Przeprowadzono badania aktywności deoksyrybozymów D8 i D9 w szerokim zakresie pH. Wykazano, że obydwa enzymy są nieaktywne w pH poniżej 7,0, natomiast w pH 8,0 cały substrat ulega hydrolizie w badanych warunkach (24 h). W doświadczeniu kontrolnym wykazano, że substrat inkubowany w tych samych warunkach pH, ale bez enzymu, nie ulega hydrolizie. Aktywność tych enzymów tylko nieznacznie zmieniała się w zależności od temperatury (25, 30, 37 i 43°C) i była najwyższa w 43°C.

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

W koncepcji proleków zakłada się, że *N*-acylo-amidowe pochodne nukleotydów ulegają w komórce hydrolizie za pomocą fosforoamidaz, a powstające monofosforany nukleozydów ulegają dwóm kolejnym reakcjom fosforylacji do odpowiednich trifosforanów, inhibitorów reakcji polimeryzacji. Jednakże, wobec ostatnich doniesień z laboratorium P. Herdewijna, że aminoacylowe pochodne nukleotydów są substratami w reakcji polimeryzacji katalizowanej specyficzną polimerazą DNA tzw. polimerazą „Therminator”, co oznaczałoby dla koncepcji proleków ominięcie etapu działania fosforoamidazy, podjęto badania mające na celu sprawdzenie, czy związki wytworzone w zespole dr hab. J. Baraniak są inhibitorami bądź substratami kilku wybranych polimeraz DNA. Badania aktywności inhibitorowej przeprowadzono w modelowej reakcji tzw. *Single Base Extension* (SBE) i scharakteryzowano pięć związków, w tym cztery acyloamidowe pochodne fosforanu AZT (okso- i tio-pochodne prolinamidu **1a** i **1b**, acyloamidową pochodną alaniny **2** i fenyloalaniny **3**), oraz jedną prolinamidową pochodną fosforanu d4T **4**. Wykazano, że związek **2** jest silnym inhibitorem polimerazy DNA fragmentu Klenowa egzo (-) (KF⁻), prawdopodobnie ze względu na obecność grupy NH (istnieje możliwość utworzenia wiązania wodorowego pomiędzy tą grupą oraz z jedną z reszt centrum

aktywnego enzymu). Związek **3** jest średnio-aktywnym inhibitorem; deaktywacja enzymu następuje dopiero przy 4-krotnym nadmiarze w stosunku do użytego substratu. Związek **4**, przy stosunku 1:1 do substratu TTP silnie hamuje reakcję SBE, co na podstawie porównania z poprzednimi wynikami, może być skutkiem obecności siarki w wiązaniu fosforanowym. Ponadto stwierdzono, że związki z wolną grupą NH są lepszymi inhibitorami, niż te, zawierające grupę NH osłoniętą resztą acylową (dla tych związków aktywność inhibitorowa spadała trzykrotnie). Otrzymane wyniki wskazują, że proleki typu R⁺C(O)NHP(X)(OH)OR są inhibitorami polimerazy DNA KF⁻.

Stwierdzono, że w reakcji SBE w obecności polimeraz DNA KF⁻ oraz KF⁺ żaden z użytych związków **1-4** nie dał produktu dłuższego niż odcinek starterowy, co oznacza, że żaden z nich nie jest substratem dla badanej polimerazy. Natomiast stosując polimerazę Terminator i reakcję wydłużania znakowanego startera bez obecności matrycy stwierdzono, że w obecności związku **4** już po dwugodzinnej inkubacji obecne jest ok. 50 % dłuższego produktu. Zaobserwowano również obecność dłuższego produktu w reakcji kontrolnej (z zastosowaniem jako substratu TTP), co świadczy o zdolności tego enzymu do dobudowywania monomerów do 3'-końca oligonukleotydu starterowego, bez obecności matrycy. Za pomocą testu MTT wykazano, iż żaden z przebadanych związków **1-4** nie jest toksyczny w stosunku do badanych komórek linii HeLa w stężeniach od 2,5 μM do 2,5 mM i w czasie do 48h. Zbadano właściwości inhibitorowe/substratowe pochodnej prolinamidu fosforanu adenozy w reakcji transkrypcji katalizowanej za pomocą polimerazy RNA z faga T7. Stwierdzono, iż trzykrotny nadmiar tego związku w stosunku do substratu (NTP) powoduje zahamowanie reakcji w ok. 90 %, natomiast związek ten nie jest substratem dla polimerazy RNA.

Badania pozaplanowe

Po zakończeniu realizacji projektu badawczego 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” zbadano zależność poziomu somatostatyny od zakażenia *Helicobacter pylori*. Poziom somatostatyny w biopsjach żołądkowych od 57 osób, w tym 29 kobiet i 28 mężczyzn, oznaczono pośrednim testem „kanapkowym” ELISA. Stwierdzono statystycznie znaczące różnice u pacjentów zakażonych *H. pylori* w porównaniu do pacjentów kontrolnych (bez infekcji). W obydwu częściach żołądka (w korpusie i części przedodźwiernikowej) poziom somatostatyny był wyższy w porównaniu z kontrolą ujemną.

Przeanalizowano poziom somatostatyny w zależności od poziomu ekspresji receptora somatostatyny 3 (SSTR3). W grupie kontrolnej, osób zainfekowanych *H. pylori* zaobserwowano korelację między poziomem somatostatyny a receptorem somatostatyny podtypu 3. U pacjentów z wysokim poziomem ekspresji receptora zaobserwowano wysoki poziom somatostatyny. Natomiast w grupie osób obciążonych rodzinną historią raka żołądka i zainfekowanych *H. pylori* także zaobserwowano korelację między poziomem somatostatyny a SSTR3, ale miała ona charakter odwrotnie proporcjonalny. W tym przypadku u pacjentów z niskim poziomem ekspresji SSTR3 najprawdopodobniej obserwuje się kompensacyjne wydzielanie somatostatyny, dlatego poziom tego hormonu wzrasta. Badania te wykonane były ze strony Kliniki Gastroenterologii UM w Łodzi przez dr Krystynę Stec-Michalską i jej zespół, a ze strony CBMM przez mgr Łukasza Pęczka, mgr Sebastiana Malickiego i prof. Barbarę Nawrot.

W ramach przygotowań do złożenia projektu badawczego pt. „Wpływ striatyny na organizację mikrotubul komórek eukariotycznych” wykonano następujące doświadczenia:

a) Wklonowano cDNA dla szczurzej striatyny do wektora pEGFP-C1 w miejsca XhoI/BamHI (GFP w fuzji z N-końcem striatyny). Po sekwencjonowaniu i weryfikacji sekwencji, wycięto cDNA dla striatyny, zligowano z wektorem pEGFP-C1 i uzyskano klony zawierające cDNA dla striatyny. Wykorzystano je do transfekcji komórek CHO, ale żaden z 5 przebadanych klonów nie ulegał ekspresji. Pozytywną kontrolę stanowiły komórki CHO transfekowane wektorem pEGFP-C1 dającym ekspresję białka GFP.

b) Określono wpływ nadekspresji striatyny na proliferację komórek HEK293T i HeLa stosując test MTT po 24, 48 i 72h po transfekcji (w obecności lipofektaminy) komórek plazmidem pCMV6XL6 (Origene) kodującym ludzką striatynę. Wykazano, że przejściowa nadekspresja striatyny nie wywołuje istotnych zmian w ilości komórek.

c) Wykazano, że przejściowa nadekspresja striatyny w komórkach HEK293T powoduje wzrost apoptozy (test na aktywację kaspaz 3 i 7). W komórkach transfekowanych wektorem ze striatyną obserwuje się około 30% wzrost aktywności kaspazy 3 i 7 w porównaniu z komórkami transfekowanymi pustym wektorem oraz 45% wzrost aktywności kaspaz w porównaniu z nietransfekowanymi komórkami HEK293T. Podobne wyniki uzyskano dla komórek inkubowanych ze staurosporyną (induktor apoptozy). W komórkach HeLa nie obserwuje się podobnego efektu.

W świetle doniesień literaturowych o wspomaganiu onkowirusów w pokonywaniu bariery krew – mózg przez cyklofosamid, wykonano gramowe próbki enancjomerów cyklofosfamidu (wg oryginalnej metody opracowanej w CBMM PAN), które przesłano do dr Giulii Fulci z Molecular Neurosurgery Laboratory,

Massachusetts General Hospital, Boston, Mass., w celu zbadania, czy zjawisko to zależy od stereochemii użytego enancjomeru. Wg wstępnych informacji, uzyskano 10-krotny wzrost aktywności znikania nowotworów mózgu na modelu mysim (w stosunku do preparatu racemicznego), ale zaskakującym wynikiem był brak stereozróżnicowania. Doświadczenia będą kontynuowane z udziałem przebywającego na stażu w Bostonie dr. Sławomira Antoszczyka – byłego pracownika Zakładu Chemii Bioorganicznej.

Przygotowano 15 związków (5-20 mg) – analogów polifosforanów dinukleozydów i nukleozydów oraz ich form tiofosforanowych do badań biologicznych we współpracy z Center for Drug Design (University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota). Przed wysłaniem próbek podpisany został protokół o poufności badań i zachowaniu praw autorskich do ich wyników.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Polimerów

3. Chemia polimerów heteroorganicznych i biopolimerów.

3.1 *Jonowa i koordynacyjna polimeryzacja cyklicznych eterów i estrów. Potwierdzenie mechanizmu polimeryzacji inicjowanej karboksylanami metali.*

3.2 *Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste. Metody syntezy i analizy makrocząsteczek o kontrolowanej i zróżnicowanej topologii.*

3.3 *Liniowe i gwiaździste polimery kwasu fosforowego. Poliestry kwasu fosforowego z udziałem trioli.*

3.4 *Procesy polimeryzacji w cieczech jonowych.*

3.5 *Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji. Modelowanie procesu odwracalnej kopolimeryzacji z udziałem reakcji wymiany segmentalnej.*

3.1 *Jonowa i koordynacyjna polimeryzacja cyklicznych eterów i estrów Potwierdzenie mechanizmu polimeryzacji inicjowanej karboksylanami metali.*

Zbadano proces kationowej kopolimeryzacji L,L-laktydu (LA) z ϵ -kapolaktonem w obecności dioli a więc w warunkach, w których polimeryzacja biegnie wg mechanizmu Aktywowanego Monomeru (AM). Obserwowane zależności a szczególnie charakter zmian mikrostruktury kopolimerów w trakcie kopolimeryzacji prowadziły do wniosku, że aby w pełni zrozumieć proces kopolimeryzacji należy poznać mechanizm kationowej homopolimeryzacji obu komonomerów wg dwu różnych mechanizmów – mechanizmu aktywnego końca łańcucha (ACE – w nieobecności związków zawierających grupy HO-) oraz mechanizmu aktywowanego monomeru (AM – wobec związków zawierających grupy HO-).

Badając proces kationowej polimeryzacji LA w nieobecności związków zawierających grupy HO- stwierdziliśmy, że tylko silne kwasy protonowe (kwas triflowy) inicjują polimeryzację przebiegającą do pełnego przereagowania z dopuszczalną szybkością. Inne typowe inicjatory kationowej polimeryzacji takie jak kwasy Lewisa ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), odczynniki alkilujące ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$) lub acylujące ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$) są nieaktywne jako inicjatory polimeryzacji LA. Aby wyjaśnić powody zbadano budowę aktywnych centrów w polimeryzacji. Stwierdzono, iż wprowadzenie do polimeryzującego układu gąbki protonowej w dowolnym stadium polimeryzacji powoduje zahamowanie polimeryzacji. Ponadto, zakończenie polimeryzacji poprzez dodanie trzeciorzędowej fosfiny (ion-trapping) i analiza widm ^{31}P NMR wskazuje, że w układzie występują wyłącznie drugorzędowe jony oksoniowe. Wyniki te prowadzą do wniosku, że aktywnymi centrami polimeryzacji są drugo-, a nie trzeciorzędowe, jony oksoniowe. Toteż, nawet w nieobecności związków zawierających grupy hydroksylowe polimeryzacja biegnie zgodnie z mechanizmem AM a nie według częściej występującego mechanizmu ACE. Zaproponowano, że grupy hydroksylowe, niezbędne do przebiegu polimeryzacji wg AM, powstają w reakcji kwasu protonowego z LA. Część kwasu pełni więc rolę prekursora inicjatora (generując grupy HO-) natomiast część pełni rolę katalizatora, protonując cząsteczki LA. Ponieważ tylko kwas protonowy może generować grupy HO-, wyjaśnia to, dlaczego tylko silny kwas protonowy jest efektywnym inicjatorem polimeryzacji. Uzyskane wyniki wskazują, że w kationowej polimeryzacji LA (w przeciwieństwie do polimeryzacji innych monomerów heterocyklicznych) mechanizm AM dominuje nad mechanizmem ACE. Zaproponowano dwa wyjaśnienia tego zjawiska: cykliczne estry są słabo zasadowe w porównaniu z grupami hydroksylowymi i typowymi cyklicznymi eterami co faworyzuje mechanizm AM, lub też w stanie przejściowym ewentualnej propagacji wg mechanizmu ACE występuje znaczna zawada przestrzenna i z tego powodu stan przejściowy propagacji wg mechanizmu AM jest energetycznie dogodniejszy. Poszukuje się obecnie inicjatorów polimeryzacji LA nie zawierających metali (metal-free catalysts). Silne kwasy protonowe są jedną z możliwości. W tym kontekście ustalenie mechanizmu kationowej polimeryzacji LA pozwala znacznie lepiej zrozumieć zjawiska występujące w procesach, które mogą mieć potencjalnie praktyczne znaczenie (np. otrzymywanie homo- i kopolimerycznych oligodioli).

Przeprowadzono również badania porównawcze dotyczące możliwości kontroli polimeryzacji z otwarciem pierścienia inicjowanej/katalizowanej karboksylanami metali i pochodnymi nie zawierającymi atomów metali, takich jak karbeny oraz silne zasady azotowe. Stwierdzono, że w przeciwieństwie do pochodnych karboksylanowych, prowadzących do procesu przebiegającego z udziałem kowalencyjnych centrów aktywnych, umożliwiających syntezę alifatycznych poliestrów o założonych masach molowych i o określonej strukturze grup końcowych, pochodne niemetaliczne prowadzą do procesu anionowego, z towarzyszeniem niekorzystnych reakcji ubocznych, takich jak zakończenie, przeniesienie na monomer i transestryfikacja. Wykazano, że mimo możliwości

kontrolowanej syntezy w roztworze, w zakresie polimerów o masach molowych około $M_n = 10^4$, zastosowanie pochodnych niemetalicznych w dogodnych technologicznie warunkach polimeryzacji (stop monomer/polimer) uniemożliwia syntezę poliestrów o założonych z góry parametrach molekularnych. Wstępne badania kinetyki polimeryzacji ϵ -kapolaktonu i L,L-laktydu wykazały, że podobnie jak w polimeryzacji koinicjowanej karboksylanami metali, karbeny oraz zasady azotowe są prekursorami rzeczywistych inicjatorów powstających w reakcji z alkoholami i/lub H_2O .

Potwierdzono również opracowany wcześniej mechanizm polimeryzacji wobec $Sn(Oct)_2$, stosując pochodne cynku oraz glinu (acetyloacetonian). We wszystkich przypadkach konieczne jest przejście do odpowiedniego alkoholu.

3.2 Polimery silnie rozgałęzione i gwiaździste. Metody syntezy i analizy makrocząsteczek o kontrolowanej i zróżnicowanej topologii.

W ramach tematu analizowano wcześniej zsyntetyzowane polilaktydy gwiaździste o różnej liczbie ramion (2, 3, 4, 5, 6, 13, 24, 32, 64) i różnych masach cząsteczkowych oraz polilaktydy liniowe o różnych masach cząsteczkowych stosując chromatografię SEC z zastosowaniem detektorów RI i MALLS oraz RI, RALLS i wiskozymetr. Wyznaczono bezwzględne masy cząsteczkowe i rozrzuty mas cząsteczkowych obiema metodami a także masy cząsteczkowe metodą kalibracji na polistyren. Pokazano bardzo dobrą zgodność i powtarzalność obu metod detekcji. Różnica mas cząsteczkowych wyznaczonych obiema metodami nie przekraczała ~5 %. Połączenie metody kalibracyjnej z bezwzględnym pomiarem masy cząsteczkowej pozwoliło na wyznaczenie współczynników przeliczeniowych „mas cząsteczkowych” wyznaczonych na podstawie standardów PS na masy absolutne. Stwierdzono, że współczynniki przeliczeniowe zależą od masy cząsteczkowej i struktury polilaktydów ale także od rozrzutu mas cząsteczkowych. Użycie tych współczynników pozwoli na poprawne wyznaczanie mas cząsteczkowych w laboratoriach nie posiadających zestawów do wyznaczania absolutnych wartości MW. Dodatkowo detektor wiskozymetryczny pozwolił na wyznaczenie parametrów Marka-Houwinka (z jednego pomiaru) dla badanego zestawu polilaktydów. Przygotowywana jest publikacja sumująca przedstawione wyniki badań.

3.3. Liniowe i gwiaździste polimery kwasu fosforowego. Poliestry kwasu fosforowego z udziałem trioli.

Przeprowadzone zostały doświadczenia kinetyczne oraz ustalono struktury chemiczne otrzymanych produktów reakcji kwasu fosforowego z triolami.

Doświadczenia kinetyczne prowadzone były w $135^\circ C$, w atmosferze argonu, dla różnych początkowych stosunków stężeń $[H_3PO_4]_0/[TMP]_0$. Postęp reakcji monitorowano metodą ^{31}P NMR. Na podstawie przesunięć chemicznych ustalono, że produktem reakcji jest mieszanina związków, zawierająca monoestry, diestry oraz sześciocząłkowe struktury cykliczne. Stwierdzono, że w czasie reakcji zawartość diestrów jest równa zawartości struktur cyklicznych i wartości te rosną monotonicznie wraz z postępem reakcji, natomiast zawartość monoestrów szybko osiąga pewną wartość i wartość ta nie zmienia się w czasie reakcji. Najprawdopodobniej nowo tworzące się monoestry przekształcają się w połączenia cykliczne lub/i diestry. Na podstawie widm ^{31}P NMR można było wyznaczyć jedynie stopień przereagowania H_3PO_4 jak również względne molowe stosunki atomów P w różnych strukturach chemicznych. Zawartość indywidualnych związków, jak również ich struktury pozostają nieznane, gdyż poszczególne związki mogą zawierać więcej niż jeden atom P, a zatem jedna cząsteczka może należeć nawet do wszystkich zidentyfikowanych struktur (monoestry, diestry, cykle) i to w różnych proporcjach.

Więcej informacji dotyczących budowy powstających związków uzyskano na podstawie widm ^{13}C oraz ^{31}P NMR rejestrowanych bez wysprzęgania protonów, przez porównanie z widmami związków modelowych, oraz z widmami symulowanymi związków, których obecności spodziewano się w mieszaninie reakcyjnej. Metodą MALDI-TOF-ms zidentyfikowano w mieszaninie reakcyjnej kilkadziesiąt związków, w tym również produkty o względnie dużych masach molowych - powyżej 10^3 . Otrzymane produkty, podobnie jak syntezowane wcześniej poliestry glikolu etylenowego, zostały zastosowane jako czynniki modyfikujące procesy krystalizacji związków nieorganicznych.

3.4. Procesy polimeryzacji w cieczach jonowych.

W ubiegłych latach badano wybrane procesy polimeryzacji rodnikowej i jonowej w cieczach jonowych. Celem tych prac było ustalenie czy prowadzenie procesów polimeryzacji łańcuchowej w tej nowej klasie rozpuszczalników (wprowadzonych w szerszym zakresie do chemii w końcu lat 90-ych) daje wymierne korzystne efekty w porównaniu z procesami polimeryzacji w rozpuszczalnikach organicznych lub w masie. Ponieważ początkowo panował pogląd, że ciecze jonowe są silnie polarne, jednym z badanych przez nas procesów był proces kationowej kontrolowanej polimeryzacji styrenu, w

którym występuje odwracalna deaktywacja aktywnych centrów. Oczekiwaliśmy, że duża polarność cieczy jonowych ułatwi jonizację wiązania C-Cl i pozwoli na ograniczenie wymaganych ilości kokatalizatora (wymagane jest do 10%mol). Rzeczywiście, okazało się, że w typowych cieczach jonowych ([bmim][PF₆], [bmim][BF₄]) polimeryzacja biegnie nawet w nieobecności kokatalizatora. Oszacowanie szybkości jonizacji na podstawie pomiaru szybkości racemizacji optycznie czynnego chlorku fenetylu (modelu nieaktywnego końca łańcucha) wykazało jednak, że jonizacja jest zbyt wolna w porównaniu z propagacją, aby zapewnić kontrolowany przebieg polimeryzacji. Wyniki zostały opublikowane i pracy nie kontynuowano.

W ostatnim okresie pojawiły się publikacje kwestionujące wcześniej wyrażany pogląd, że ciecze jonowe są silnie polarne; nowe wyniki wskazują na umiarkowaną polarność. Jednocześnie pojawiła się informacja, że ciecze jonowe (IL) tworzą trwałe mieszaniny z dwutlenkiem siarki (SO₂), stosunkowo polarnym i silnie solwatującym aniony. Skłoniło to nas do zbadania możliwości uzyskania silnie polarnego środowiska reakcji poprzez mieszanie cieczy jonowych z dwutlenkiem siarki i sprawdzenia czy w takim środowisku jonizacja wiązania C-Cl ulegnie przyspieszeniu.

W bieżącym roku wykazaliśmy, że rzeczywiście można uzyskać trwałe w umiarkowanych temperaturach (badaliśmy zakres do 80°C) mieszaniny IL i SO₂ zawierające do 20% wag. SO₂ (molowo ~1:1). w takim środowisku polimeryzacja styrenu inicjowana chlorkiem fenetylu w nieobecności kokatalizatora biegnie stosunkowo szybko do pełnego przereagowania.

Poprzez analizę grup końcowych metodą MALDI TOF w doświadczeniach prowadzonych w nieobecności i w obecności gąbki protonowej jesteśmy obecnie na etapie ustalania udziału makrocząsteczek powstających w wyniku inicjowania poprzez jonizację wiązania C-Cl w chlorku fenetylu i makrocząsteczek powstających ewentualnie w wyniku inicjowania kwasem (lub przeniesienia łańcucha, co również prowadzi do wytworzenia kwasu). Wstępne wyniki wskazują, że możliwe jest znalezienie warunków, w których występują wyłącznie (głównie?) makrocząsteczki powstające w wyniku inicjowania poprzez jonizację wiązania C-Cl w chlorku fenetylu. Wydaje się w obecnym etapie, że mieszanina IL-SO₂ nie stosowana dotychczas jako rozpuszczalnik w procesach polimeryzacji jonowej, może stanowić interesujący, nowy, polarny i silnie solwatujący aniony rozpuszczalnik w tego typu procesach.

3.5. Komputerowe modelowanie kinetyki polimeryzacji. Modelowanie procesu odwracalnej kopolimeryzacji z udziałem reakcji wymiany segmentalnej.

Kontynuowano modelowanie procesów kopolimeryzacyjnych metodą Monte Carlo.

Opracowano nowy algorytm pozwalający, po modyfikacji, na stosowanie do różnych procesów polimeryzacyjnych. Publikacja dotycząca tego algorytmu zastosowanego do kopolimeryzacji została przesłana do *e-Polymers*. W pracy tej wykazano, że bardzo często w pracach publikowanych dotyczących modelowania kopolimeryzacji stosowany jest nieprawidłowy algorytm, co prowadzi do błędnych rezultatów symulacji. Korzystając z tego algorytmu zbadano również mikrostrukturę kopolimeru gradientowego powstającego przy różnych współczynnikach reaktywności komonomerów. Wykazano, co dotychczas nie było rozważane, że gdy iloczyn współczynników reaktywności jest wyraźnie większy od jedności (powstawanie blokowego kopolimeru), to powstający kopolimer, z założenia gradientowy, w obszarze przejściowym nie ma mikrostruktury bezładnej, ale blokową. Trudno więc go nazwać kopolimerem gradientowym, ponieważ gradient składu obserwowany jest wyłącznie na wykresie konwersji komonomerów oraz wykresie średniego udziału jednostek monomerycznych wzdłuż łańcucha. W rzeczywistości, wraz z konwersją zmienia się udział łańcuchów, które zakończone są blokami danego komonomeru, co odpowiada zmianie udziału łańcuchów, które przy danej odległości od początku posiadają blok określonego typu. Wykazano, że przy syntezie kopolimeru gradientowego obszar przejściowy składu ($x_A = x_B = 0,5$) ma zawsze mikrostrukturę wynikającą z wielkości współczynników reaktywności. Idealny kopolimer gradientowy (posiadający w tym obszarze mikrostrukturę bezładną) powstaje wyłącznie, gdy iloczyn współczynników reaktywności jest równy jedności.

Rozpoczęto pracę nad modelowaniem kopolimeryzacji, której towarzyszy wymiana segmentalna na drodze reakcji aktywnego centrum z jednostkami polimerycznymi wewnątrz łańcuchów. Testowany jest zmodyfikowany odpowiednio algorytm obliczeniowy a następnie przeprowadzone zostaną właściwe prace symulacyjne mające określić na ile ważny jest proces wymiany segmentalnej w kopolimeryzacji i jakie są jego konsekwencje.

Dokonano szeregu symulacji polimeryzacji diepoksydu w obecności liniowego polimeru, prowadzącej do produktu hiperrozgałęzionego lub gwiazdzistego. Badania te wykonywano zarówno metodą całkowania numerycznego odpowiedniego układu różniczkowych równań kinetycznych, jak i metodą Monte Carlo. Wykazano, że ważnym elementem takiej polimeryzacji są procesy cyklizacji określające zakres stężeń, przy których nie tworzy się polimer usieciowany.

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. Symulacja dynamiki molekularnej zarodkowania.

4.3 Fizyczna modyfikacja właściwości polimerów w pełni biodegradowalnych.

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.

Badano przebieg krystalizacji, morfologię i strukturę nanokompozytów na bazie polipropylenu i funkcjonalizowanych oligosilsekwioksanów (POSS). W procesie reaktywnego mieszania udało się zaszczerpić cząsteczki POSS z podstawnikiem zawierającym grupę aminową na łańcuchach PP uzyskując układ jednorodny. Nanokompozyty PP z POSS z innymi podstawnikami, w których nie zachodzi szczepienie, wykazują z kolei separację składników podczas krystalizacji, która prowadzi m.in. do wzmoczonego tworzenia się kryształów PP fazy γ zamiast zwykle powstających kryształów fazy α .

Opracowano również nową metodę otrzymywania nanokompozytów polimer-polimer z wykorzystaniem intensywnego mieszania w stanie stopionym; rozwiązanie to zostanie zastrzeżone opracowywanym wnioskiem patentowym.

4.2 Krystalizacja polimerowych układów heterogenicznych w warunkach przetwórstwa. Symulacja dynamiki molekularnej zarodkowania.

Zbadano wpływ odkształceń ścinających na nieizotermiczną krystalizację nanokompozytu izotaktycznego polipropylenu (iPP) z montmorylonitem (o-MMT), kompatybilizowanego polipropylem szczepionym bezwodnikiem maleinowym, mieszaniny iPP z kompatybilizatorem, kompozytu iPP z o-MMT oraz czystego iPP. Materiał stopiony w 210°C ochładzano z szybkością 10°C, poddawano przez 10s lub 20s odkształceniom ścinającym z szybkościami 10, 20 i 40 s⁻¹ w temperaturze 160, 150 i 140°C. Stwierdzono, że odkształcanie w 160°C wywiera nikły wpływ na temperaturę krystalizacji (T_c) czystego iPP, a znaczny w przypadku kompatybilizowanego nanokompozytu, podwyższając jego T_c o 5°C. W przypadku pozostałych materiałów uzyskano wyniki pośrednie. Wraz z obniżaniem temperatury ścinania, jego wpływ na krystalizację nasilał się. Ścinanie w 140°C spowodowało największy wzrost T_c , dla nanokompozytu, o 10-12°C a najmniejszy w przypadku czystego iPP, o 4°C. Zwiększanie szybkości ścinania w tej samej temperaturze powodowało wzrost T_c maksymalnie o 2,5°C. Otrzymane wyniki wskazują na istotny wpływ historii termo-mechanicznej na krystalizację nanokompozytów iPP z o-MMT.

Kontynuowano symulację komputerową metodą Dynamiki Molekularnej pojedynczego łańcucha polietylenu na powierzchni grafitu (płaszczyzna (001)). Szczegółowo przeanalizowano wpływ temperatury na orientację i upakowanie łańcucha. Zanalizowano elementy niezbędne do zbudowania modelu polimeru częściowo-krystalicznego w fazie skondensowanej: 1. zawartość i rodzaj połączeń międzylamelarnych (tie-molecules, splątania, cilia, adjacent reentries, loops) a także zawartość krótkich łańcuchów i silnie rozgałęzionych łańcuchów, 2. rozkłady przestrzenne połączeń międzylamelarnych, 3. rozkłady długości fragmentów łańcuchów zawartych między lamelami.

4.3 Fizyczna modyfikacja właściwości polimerów w pełni biodegradowalnych.

Zbadano wpływ metody otrzymywania próbek, rodzaju polilaktydu i zawartości nanoglinki na właściwości dielektryczne nanokompozytów polilaktydu. Stwierdzono, że przy zawartości 3% wag. nawet dobrze zdyspergowana nanoglinka (eksfoliowana jak wykazuje rozpraszanie promieni X) ma tylko niewielki wpływ na główne procesy relaksacyjne α i β (nie zmienia się praktycznie ani ich intensywność ani zależność od temperatury). Pojawia się natomiast dodatkowe maksimum związane z relaksacją międzyfazową Maxwella-Wagnera w zakresie niskich częstości. Obecność domieszki podwyższa również przewodnictwo elektryczne, zwłaszcza powyżej temperatury zeszczenia.

Stwierdzono również istotny wpływ rodzaju polilaktydu (od różnych producentów) i sposobu przygotowywania próbek (mieszanie składników w stopie lub w roztworze) na właściwości relaksacyjne i krystalizację polimeru. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie plakatów na 2 konferencjach międzynarodowych i jednej krajowej.

Właściwości polilaktydu (PLA) modyfikowano również poprzez dodanie bezwodnego siarczanu wapnia (CaSO_4) w ilości 20 i 40 % wag. Napełniacz ten jako produkt uboczny procesu otrzymywania kwasu mlekowego obniża koszty wytworzenia takich kompozytów. Kompozyty PLA/ CaSO_4 także modyfikowano za pomocą wyselekcjonowanego kopolimeru (10% wag) w celu poprawy adhezji składników i właściwości fizycznych. Za pomocą mikroskopii świetlnej (LM) i elektronowej (SEM) zbadano dyspersję napełniacza. Stwierdzono zwiększenie rozproszenia CaSO_4 oraz adhezji składników w obecności modyfikatora polimerowego. Strukturę fizyczną składników scharakteryzowano metodami skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS). Wybrane kompozyty poddano badaniom właściwości mechanicznych - udarnościowych, deformacji ze stałą szybkością (INSTRON) oraz w warunkach periodycznej deformacji zginającej (DMTA). Stwierdzono m.in. poprawę właściwości termicznych kompozytów oraz niektórych parametrów mechanicznych, zależną od zawartości napełniacza i obecności modyfikatora. Np. kompozyty PLA/ CaSO_4 cechuje większy moduł początkowy niż PLA, a kompozyty PLA/ CaSO_4 /modyfikator większa udarność w porównaniu z kompozytami PLA/ CaSO_4 . Wykazano również, że starzenie kompozytów PLA/ CaSO_4 w okresie jednego roku w warunkach otoczenia jeszcze nie prowadzi do utraty ich właściwości użytkowych (ma to znaczenie praktyczne). Wyniki opisano szczegółowo w 2 publikacjach.

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

Kontynuowano badania nad otrzymywaniem silnie zorientowanych cienkich warstw półprzewodników organicznych charakteryzujących się dużą ruchliwością ładunku. Przeprowadzono badania porównawcze warstw dyskotycznej pochodnej ftalocyjaniny, zorientowanych mechanicznie (orientacja przez ścinanie) i wytwarzanych z roztworu metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika (*zone casting*). Używając różnych technik (mikroskopia AFM, absorbcja UV-VIS oraz GIWAXS przy użyciu promieniowania synchrotronowego) stwierdzono, że uporządkowanie kolumnowe (faza kolumnowa prostokątna) występuje w warstwach zorientowanych oboma metodami jednakże kierunek kolumn względem kierunku powstawania warstwy różni się o 90 stopni. W przypadku warstw otrzymywanych metodą *zone casting* kolumny są prostopadłe do kierunku powstawania filmu natomiast są równoległe do kierunku ścinania. Stopień orientacji kolumn w warstwach i uporządkowanie molekuł w kolumnach jest lepsze w warstwach wytwarzanych metodą *zone casting*. Maksimum pasma absorpcji Q w warstwach otrzymanych metodą *zone casting* jest przesunięte w stronę wyższych energii co świadczy o tym, że lokalne uporządkowanie w kolumnach powstających z roztworu obejmuje większą liczbę cząsteczek. Wyniki opublikowano w *Thin Solid Films*.

Kontynuowano badania porównawcze krystalizacji spletanego i niespletanego polietylenu o ultra wysokich masach cząsteczkowych UHMWPE w kontakcie z modelowymi gładkimi powierzchniami HOPG, mika, Si/SiO₂. Stwierdzono, że kontakt pomiędzy stopionym polimerem i podłożem w skali molekularnej zostaje osiągnięty w wyniku płynięcia (deformacji) stopu w skali mikroskopowej. W wyniku indukowanej tym przepływem orientacji, przy powierzchni ciała stałego, powstaje cienka (grubość rzędu kilku nanometrów), silnie zorientowana warstwa rozprostowanych łańcuchów (*extended chains-(EC)*); tworzących fibryle. Efektywność powstania warstwy EC (gęstość fibryl) zależy od rodzaju podłoża i jest większa dla podłoży hydrofobowych. Orientacja łańcuchów w warstwie EC na granicy faz polimer/ciało stałe zostaje zachowana nawet po kilkugodzinnym wygrzewaniu w temperaturach, w których już kilkuminutowe wygrzewanie uważano dotychczas za wystarczające do wymazania pamięci stopu polietylenu. Obecność EC na powierzchni ciała stałego prowadzi do nukleacji i epitaksjalnego wzrostu lamel przy niewielkim przechodzeniu. Wzrost tych lamel zachodzi z jednoczesnym, intensywnym pogrubianiem, a więc według mechanizmu typowego dla fazy pseudoheksagonalnej. Wyniki dostarczają kolejnych dowodów na istnienie fazy pseudoheksagonalnej nawet pod normalnym ciśnieniem ale w obecności więzów: granica faz stop/ciało stałe. Stwierdzono, że mniejsza ilość spletań w polimerowym stopie ułatwia powstawanie warstw EC krystalizację polimeru przy bardzo małym przechłodzeniu i umożliwia tworzenie EC.

Zbadano zależność przewodnictwa nanokompozytów polilaktydu z wielościennymi nanorurkami węglowymi od zawartości nanorurek. Dyspersję nanorurek i mieszanie z polimerem prowadzono w roztworze, pod działaniem ultradźwięków. Układ był następnie szybko zestalony przez rozpylenie roztworu lub szybkie strącanie nierozpuszczalnikiem. Stwierdzono, że obydwoma metodami można uzyskać bardzo niskie progi perkolacji (poniżej 1% wagowego). Potwierdza to założenie, że szybkie zestalenie układu polimer/nanorurki zapobiega ich aglomeracji i zapewnia dobrą dyspersję nanorurek w matrycy polimerowej. Wyniki przedstawiono w formie komunikatu na konferencji Krysztaly Molekularne 2008.

Kontynuowano badania nowego sposobu syntezy nanocząstek metali szlachetnych o morfologii dwuskładnikowej złoto-srebro. Opracowano warunki otrzymywania nanocząstek typu Au@Ag o kontrolowanym pokryciu cząstek złota kilkuatomową warstwą srebra jak również nanocząstek typu Ag@Au o kontrolowanym pokryciu cząstek srebra kilkuatomową warstwą złota.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Inżynierii Materiałów Polimerowych

Inżynieria makromolekularna

5.1 *Biodegradowalne mikrosfery polimerowe jako nośniki leków stosowanych w leczeniu zmian chorobowych endotelium naczyń krwionośnych.*

5.2 *Modyfikacja powierzchni krzemu – nowe materiały o kontrolowanej budowie warstwy powierzchniowej.*

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

5.4 *Synteza i zbadanie reakcji organotrialkilosilanów zawierających grupy funkcyjne w rodniku organicznym.*

5.5 *Mechanizm katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie w funkcyjnych silanach.*

5.1 *Biodegradowalne mikrosfery polimerowe jako nośniki leków stosowanych w leczeniu zmian chorobowych endotelium naczyń krwionośnych.*

Opracowano sposób wytwarzania mikrosfer z biodegradowalnych i biokompatybilnych poliestrów zawierających leki przeciwzapalne. Opracowano sposób wytwarzania mikrosfer znakowanych fluoroforami, pozwalającymi na obserwowanie rozmieszczenia mikrocząstek na powierzchni endotelium naczyń krwionośnych. Właściwości powierzchniowe mikrosfer zostały zaprojektowane w sposób sprzyjający ich adsorpcji na ściankach naczyń krwionośnych w warunkach kontrolowanej szybkości przepływu krwi. We współpracy z dr P. Wacińskim z Akademii Medycznej w Lublinie wykazano, że otrzymane przez nas mikrosfery można w sposób kontrolowany („na życzenia”) adsorbować na wewnętrznych ścianach naczyń krwionośnych (zarówno w układach *in-vitro* jak i *in-vivo*). W badaniach modelowych (szczury Wistar) wykazano, że mikrosfery z immobilizowaną odpowiednią substancją leczniczą mają działanie przeciwzapalne. Przy ich użyciu efektywnie leczono sztucznie wywołane stany zapalne endotelium.

5.2 *Modyfikacja powierzchni krzemu – nowe materiały o kontrolowanej budowie warstwy powierzchniowej.*

Wykorzystano nową metodę syntezy monowarstw na powierzchni krzemu. Reakcje tworzenia wiązań kowalencyjnych przeprowadzono w przypadku modelowego niskocząsteczkowego dimetylofenylosilanu a następnie układów funkcjonalizowanych – fenylometrylovinilosilanu oraz homopolimeru metylo-wodorosiloksanowego o masie cząsteczkowej 1400-1800. Reakcje sprzęgania z atomami krzemu prowadzono na hydrofilowej powierzchni z ugrupowaniami Si-OH, w reakcji katalizowanej tris(pentafluorofenylo)boranem. Postęp reakcji analizowano pomiarami kąta zwilżania oraz metodą elipsometryczną. Otrzymane nowe warstwy, zawierające funkcje winylowe i Si-H będą poddawane dalszej modyfikacji do układów o zwiększonej grubości i gęstości materiału organicznego.

Tematyka modyfikacji powierzchni została poszerzona o badania nad wykorzystaniem modyfikowanych ftalocyjanin jako warstwy aktywnej w sensorach typu FET. Otrzymana została pochodna ftalocyjaniny z podstawnikami siloksyłowymi

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

Wykonano badania składu elementarnego, struktury chemicznej i właściwości takich jak: gęstość (ρ), współczynnik załamania światła, twardość oraz moduł sprężystości, warstw amorficznego węgla krzemu (a-SiC:H) nanoszonych z bis(dimetylosililo)etanu w selektywnym procesie plazmowym CVD inicjowanym atomowym wodorem wytwarzanym w mikrofalowej plazmie wodorowej. Warstwy były nanoszone na podłoża z krystalicznego krzemu przy różnych temperaturach podłoża zmienianych w przedziale $T_S=30-400^\circ\text{C}$. Rezultaty badań składu chemicznego warstw a-SiC:H wykonane metodami spektroskopii fotoelektronowej (XPS) i spektroskopii rozpraszania wstecznego Rutherforda (RBS) wykazały, że wzrost temperatury podłoża (T_S) powoduje spadek udziału węgla oraz wzrost udziału krzemu. Na podstawie wyników badań struktury chemicznej warstw, wykonanych za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (FTIR), stwierdzono, że ze wzrostem T_S następuje sieciowanie warstwy, powodujące zanik grup metylosililowych oraz drastyczny wzrost udziału węglkowych wiązań Si-C. Badania właściwości warstw wykazały, że gęstość (ρ), współczynnik załamania światła (n), twardość (H) i moduł sprężystości (E) rosną ze wzrostem temperatury podłoża w następujących przedziałach wartości $\rho=1,6-2,0 \text{ g cm}^{-3}$; $n=1,7-2,1$; $H=0,3-40 \text{ GPa}$.i $E=3-146 \text{ GPa}$. Zbadano zależności pomiędzy właściwościami a wyznaczonymi parametrami składu elementarnego i struktury warstw. Stwierdzono, że stosunek stężeń atomowych Si/C oraz udział wiązań Si-C są

ważnymi parametrami determinującymi właściwości warstw a-SiC:H. Wzrost wartości tych parametrów powoduje wzrost wartości ρ , n , H i E . Uzyskane wyniki dowodzą, że warstwy nanoszone w temperaturze $T_s=350^\circ\text{C}$ są silnie usieciowane z przeważającym udziałem wiązań węglkowych Si-C w sieci i odznaczają się dużą gęstością ($\rho=2,0 \text{ g cm}^{-3}$), stosunkowo wysokim współczynnikiem załamania światła ($n=2,1$) oraz nadzwyczaj wysoką twardością ($H=40 \text{ GPa}$). Materiały te mogą być stosowane jako powłoki ochronne i utwardzające dla elementów wykonanych ze stali medycznej.

5.4 Synteza i zbadanie reakcji organotrialkosilanów zawierających grupy funkcyjne w rodniku organicznym.

Przeprowadzono syntezy organicznych trimetoksysiloksanów zawierających różne grupy organiczne: alkilioeterowe z łańcuchem oligometakrylanu aminoetylowego i n-alkiloamoniowe z dłuższym łańcuchem alkilowym. Część tych monomerów została zastosowana do syntezy sfunkcjonalizowanych żeli krzemionkowych, które były dalej wykorzystane do syntezy materiałów hybrydowych. Badano hydrolizę i polikondensację sfunkcjonalizowanych alkilotrialkoksylanów (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanu i 3-chloropropylo)trimetoksysilanu w środowisku wodnoalkoholowym. Produkty scharakteryzowano metodami spektroskopii NMR, GPC i SEM.

5.5 Mechanizm katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie w funkcyjnych silanach.

Rozpoczęto badania teoretyczne metodami DFT mechanizmu hydrolizy i kondensacji alkoksyloksanów katalizowanej jonami fluorkowymi. Badania te mają na celu wyjaśnienie mechanizmu katalizy, m.in. roli jonów fluorkowych w zwiększeniu wydajności syntezy silseskwioxanów. Obliczenia wykazują, że anion fluorkowy oprócz roli zasady ułatwiającej podstawienie nukleofilowe, odgrywa również rolę organizującą pierścienie cyklosiloksanów w kompleksy ułatwiające ich spinanie.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych

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.

Efekty stereochemiczne obserwowane we fragmentacji indukowanej jonizacją elektronami stanowią przedmiot ciągłego zainteresowania wielu grup badawczych. Stereoizomerami wykazującymi największe różnice w widmach mas są najczęściej dwupodstawione związki cykliczne. W widmach mas EI szeregu diastereoizomerycznych, cyklicznych pochodnych kwasu 1,2-diaminoalkilofosfonowego, a mianowicie 5-postawionych 4-(dietoksyfosforylo)-imidazolidyno-2-tionów, zaobserwowano znaczące różnice w intensywnościach pików odpowiadających produktom rozpadu powstałym poprzez utratę podstawników przy centrach asymetrii. Przeprowadzono badania procesów fragmentacji poszczególnych diastereoizomerów wykorzystując rejestrację jonów metastabilnych technikami łączonego skanowania, pomiary dokładnych mas jonów oraz analizę widm związków znaczonych trwałymi izotopami i zaproponowano mechanizm fragmentacji. Przeprowadzono obliczenia teoretycznych wartości energii aktywacji dla poszczególnych reakcji fragmentacji i podjęto próby określenia zależności intensywności pików od parametrów termodynamicznych.

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

Magnetyczny rezonans jądrowy w fazie stałej (SS-NMR) jest 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 (dobrej dyspersji wypełniacza).

Obiektem naszych zainteresowań są polilaktydy PLA, które znajdują szerokie zastosowanie praktyczne ze względu na swoje unikatowe właściwości. Prowadząc badania NMR określiliśmy wpływ sposobu krystalizacji (ze stanu szklisto-amorficznego i ze stanu stopionego) oraz wpływ temperatury krystalizacji na strukturę krystaliczną i nadcząsteczkową polilaktydu. Zbadaliśmy procesy orientacji molekularnej i nadcząsteczkowej w próbkach o różnej strukturze wyjściowej. W kolejnym etapie badań planujemy zbadanie właściwości fizycznych PLA modyfikowanych poprzez plastyfikację i napełnianie nanocząstkami nieorganicznymi.

Badania NMR koncentrują się na porównaniu wpływu dodatku wypełniacza w postaci tlenku glinu z dynamiką łańcucha polilaktydowego oraz żywicy epoksydowej.

Podstawą eksperymentalną są badania ^{13}C CP/MAS oraz dwuwymiarowe techniki pomiarowe w fazie stałej. Wykonując pomiary czasów relaksacji T1 oraz analizę wartości głównych elementów tensora anizotropii przesunięcia chemicznego dla jąder ^{13}C jesteśmy w stanie ocenić dynamikę łańcucha laktydowego. Eksperymenty FSLG ^1H - ^{13}C oraz ^1H - ^{27}Al pozwoliły nam na oszacowanie odległości atomowych w strukturze badanych nanokompozytów.

Na podstawie przeprowadzonych badań laktydów za pomocą SS NMR możemy porównać wpływ nanowypełniacza Al_2O_3 na organizację fazy w badanych laktydach oraz żywicach epoksydowych. Dodatek nanowypełniacza powoduje znaczne zmiany dynamiki łańcucha epoksydowego. Dodatkowo wyniki przeprowadzonych badań dają wskazówki co do sposobu i warunków przetworstwa PLA na określone materiały użytkowe.

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

Polimorfizm to zdolność substancji do krystalizowania w co najmniej dwóch formach, różniących się konformacją i/lub organizacją molekuł w sieci krystalicznej. Skutkiem tych różnic mogą być odmienne własności fizyczne, a także chemiczne i biologiczne. Poznanie i charakterystyka możliwych polimorfów jest zatem istotnym wkładem do pełnego opisu właściwości danej substancji organicznej, zwłaszcza substancji biologicznie aktywnej. Doskonałym narzędziem do przeprowadzenia takich badań obok klasycznej rentgenografii (jeśli uda się uzyskać odpowiedniej jakości kryształ) jest rentgenografia proszkowa i magnetyczny rezonans jądrowy w ciele stałym.

W naszym laboratorium obiektem takiej analizy były dwa polimorfy tripeptydu Tyr(L)AlaPhe otrzymane w wyniku krystalizacji z różnych rozpuszczalników (woda i układ: woda-metanol). Polimorfy te różniły się upakowaniem molekularnym w sieci krystalicznej, co potwierdziła analiza rentgenograficzna uzyskanych monokryształów, a także widma ^{13}C CPMAS w ciele stałym. Okazało się również, że dają one zupełnie inne profile DSC wskazujące na różnice w przemianach fazowych, jakim ulegają podczas standardowej analizy termicznej.

W celu wyjaśnienia zmian termicznych dla polimorfu z wyraźną egzotermiczną przemianą fazową w obrazie DSC (w temp. ok. 160°C), wykonano badania temperaturowe w ciele stałym za pomocą SS NMR. Zaobserwowane zmiany w widmach wskazywały na utratę struktury krystalicznej związku w wyniku odejścia cząsteczek wody z sieci. Niestety możliwości aparatury nie pozwoliły na wykonanie badań w temperaturach powyżej 80°C . Udało się to, wykorzystując analizę rentgenograficzną dla substancji sproszkowanej. Zarejestrowane w różnych temperaturach dyfraktogramy proszkowe pokazały, że w polimorfie Tyr(L)AlaPhe, wraz ze wzrostem temperatury zachodzą zmiany od postaci krystalicznej poprzez fazę amorficzną do ponownie krystalicznej struktury, różnej jednak od formy wyjściowej.

REALIZACJA GRANTÓW

Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych MNiSW

- Opracowano syntezę nowych rutenowych, rodowych oraz irydowych kompleksów Tris(1,2-dimetylohydrazydo)difosfiny, katalizatorów w reakcji Kharasha, działających w acetonitrylu jak i w roztworach wodnych. Grant MNiSzW nr 4 T09A 047 25, Kierownik grantu: dr M. Zabłocka
- Dokonano stereoselektywnej syntezy (E)-3-(4-metoksybenzylidene)-5,7-dimetoksychroman-4-onu, metylowego estru produktu naturalnego z rodziny Liliaceae – Eucominu. Grant MNiSzW nr 3 T09A 083 29, Kierownik grantu: dr hab. E. Krawczyk-Sójka
- Opracowano pełną syntezę enancjomerycznie czystego analogu prostaglandyny A₁ – TEI – 9826. Grant MNiSzW nr PBZ-KBN-126/T09/01 (zamawiany), Kierownik grantu: prof. dr M. Mikołajczyk
- Opracowano procedury i syntezę trwałego chemicznie diastereomerycznie czystego amidofenylofosfonianu, pochodnej diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-fenyletylo)]benzyl-2-naftolu. Grant MNiSzW nr PBZ-KBN-126/T09/02 (zamawiany), Kierownik grantu: prof. dr J. Drabowicz
- Określono stereochemię reakcji enzymatycznego utleniania grupy tiofosforylowej do fosforylowej przez chloroperoksydazę z *Caldariomyces fumago* i zastosowano tę reakcję do kinetycznego rozdzielenia racemicznych ditiofosforanów. Grant MNiSzW nr PBZ-KBN-126/T09/03 (zamawiany), Kierownik grantu: doc. dr hab. P. Kielbasiński
- Odkrycie interesujących dla elektroniki molekularnej właściwości pochodnych poliheteroaromatycznych benzokarbazolu i benzochinoliny, wskazujących na możliwości ich zastosowania w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, organicznych tranzystorach wysokopolowych i koncentratorach solarnych. Grant MNiSzW nr N204 022 32/0620, Kierownik grantu: prof. dr P. Bałczewski
- Dla reakcji transkrypcji katalizowanej przez polimerazę RNA z faga T7 wyznaczono następujący szereg inhibitorowy związków zawierających ugrupowanie (α - β)-hypofosforanowe: hypo-ATP>hypo-ATPaS>hypo-ADP>>ADP> hypo-ADPaS (obydwa diastereomery). Grant MNiSzW nr 3 T09A 059 28, kierownik grantu prof. dr hab. W.J.Stec
- Określono poziom ekspresji greliny i somatostatyny, w błonie śluzowej żołądka u reprezentatywnej grupy pacjentów (88 osób) i ustalono wzajemne korelacje pomiędzy poziomem tych hormonów i białek FHIT i SSTR3, oraz uwarunkowań zewnętrznych. Grant MNiSzW nr 2 P05B 117 28, kierownik grantu prof. dr hab. Barbara Nawrot
- Opracowano model podwójnej fluorescencji GFP/RFP w komórkach HeLa, zidentyfikowano allelo-specyficzne sekwencje siRNA skierowane na gen zmutowanego białka preseniliny 1 i wykazano możliwość zwiększania aktywności tych inhibitorów poprzez wprowadzenie modyfikacji chemicznych. Grant PBZ-MNiSW-07/II/2007, kierownik grantu prof. dr hab. B. Nawrot
- Oceniono testem MTT cytotoksyczność 48 związków w trzech nowotworowych liniach komórkowych i w komórkach prawidłowych HUVEC i wykazano, że wyselekcjonowane, najbardziej cytotoksyczne związki nie indukują śmierci komórki na drodze apoptozy (na szlaku aktywacji kaspaz 3 i 7). Grant PBZ-MNiSW-07/II/2007, kierownik grantu prof. dr hab. B. Nawrot
- Opracowano metodę syntezy polimerów gwiazdzystych o rdzeniu zbudowanym z reszt diepoksydowych, w której jako prekursor ramion może być użyty dowolny liniowy polimer zakończony grupą hydroksylową. Opracowano metodę syntezy polimerów gwiazdzystych o ramionach polistyrenowych ($M_n = 4700$) i rdzeniu zbudowanym z eteru diglicydowego glikolu neopentylowego (DGNG). Otrzymano polimery o masach molowych dochodzących do 400 000 i 75 ramionach. Grant MNiSzW N205 031 32/1882, kierownik grantu dr Grzegorz Łapienis
- Ustalono metodą NMR, że w hybrydzie polimerowo-nieorganicznej fragment jonowy kopolimeru blokowego jest całkowicie związany ze strukturą krystaliczną a fragment hydrofilowy, niejonowy pozostaje na zewnątrz cząstek krystalicznych. Grant MNiSzW 3 T09A 055 29, kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek.
- Wykazano na podstawie pomiarów mas molowych metodą GPC z zastosowaniem detektorów RI, MALLS oraz wiskozymetrycznego, że powszechnie stosowany detektor RI prowadzi do zawyżonych, około dwukrotnie, mas molowych poliestrów. Jedynie wykorzystanie detektorów MALLS i/lub wiskozymetrycznego umożliwi oznaczenie rzeczywistych mas molowych. Grant PBZ-MNiSW 01/II/, kierownik grantu prof. dr Stanisław Penczek, kierownik zadania nr 1 prof. dr Andrzej Duda
- Wykazano, że w polimeryzacji 5-członowych cyklicznych eterów zawierających grupy hydroksylowe wobec montmorylonitu (zawierającego grupy hydroksylowe w przestrzeniach międzywarstwowych)

następuje interkalacja (zwiększenie odległości międzywarstwowych). Zmodyfikowany montmorylonit zawierający związane chemicznie krótkie, rozgałęzione polieteryowe (poliacetalowe) łańcuchy jest obecnie wykorzystywany do przygotowania kompozytów polimerowych (np. polilaktydowych). Grant MNiSzW 1 T09A 076 30, kierownik grantu dr Melania Bednarek

- Odształcenie stopionych proszków polimeryzacyjnych UHMWPE, charakteryzujących się obniżoną gęstością splątania, prowadzi do uzyskania bardzo silnej orientacji molekularnej materiału przez ściskanie stopu UHMWPE w płaskim stanie odształcenia. Grant MNiSW nr 3 T08E007 28, kierownik grantu doc. Z. Bartczak
- Uzyskano poprawę właściwości mechanicznych izotaktycznego polipropylenu poprzez dodanie 0,2% wag. nanocząstek diamentu. Grant MNiSzW 3 T08E 059 29, kierownik grantu E. Piórkowska
- Zbadano kinetykę wymiany ligandów (amin, tioli i disulfidów) na powierzchni nanocząstek złota wykorzystując zjawisko fotofizycznego wygaszania fluorescencji pirenu oraz zaniku jego fluorescencji ekscimerowej w roztworach koloidalnych (grant nr 3 T08E 022 28, kierownik grantu doc. P. Uznański)
- Wyjaśniono przyczynę mniejszego naprężenia na granicy plastyczności poliamidu 6 pod wpływem wilgoci (grant MNiSzW N N508 468834, kierownik grantu prof. A. Gałęski)
- Wyznaczono optymalne parametry nanoszenia powłok SiCN metodą RP-CVD na podłoża stalowe w celu polepszenia właściwości tribologicznych powierzchni stali. Grant MNiSzW nr 3 T08C 007 28, kierownik grantu prof. A. M. Wróbel
- Otrzymano nowe katalizatory platyny osadzone na kopolimerze szczepionym polistyrenu i dendrytycznego karbosilanu. Otrzymano katalizatory rodowe na nośnikach polisiloksanowych i zbadano ich aktywności i selektywność w reakcji hydrosililowania. Grant zamawiany PBZ-KBN-118/T09/02, kierownik grantu prof. J. Chojnowski
- Opracowano sposób wytwarzania rusztowań poliestrowych z wypełniaczami z nano i mikrocząstek węgla wapnia. Zbadano właściwości mechanicznych rusztowań i szybkość degradacji. Grant MNiSW 3 T08E 069 30 kierownik grantu prof. S. Słomkowski
- Opracowano metodę dwuetapowej syntezy mikrosfer o budowie jądro-powłoka z powłoką hydrofilową zawierającą poliglicydol oraz wstępnie scharakteryzowano otrzymane materiały. Grant MNiSW N507 111 31, kierownik grantu dr T. Basińska
- Otrzymano nowe siloksanowe kopolimery gradientowe. Zbadano ich własności termiczne i mechaniczne oraz scharakteryzowano różnice w tych własnościach w porównaniu z homopolimerami oraz kopolimerami blokowymi. Grant promotorski MNiSW nr N204 1966 33, kierownik grantu doc. M. Cytryk
- Przeprowadzono syntezy funkcyjnych polisiloksanów stosowanych jako nośniki oraz pierwsze próby immobilizacji związków modelowych na polisiloksanach za pomocą reakcji typu "click". Grant MNiSW nr N204 131435, kierownik grantu doc. M. Cytryk
- Opracowano warunki fosfitylacji aminoalkoholi za pomocą łatwo dostępnych połączeń P(III)-OAr (np. fosforynu bis-O,O-(4-nitrofenylo) O-metylowego) w obecności DBU, w których reakcja przebiegała chemoselektywnie prowadząc do powstawania fosforestrów a nie amidofosforinów. Grant MNiSW 3 T09A 13930, kierownik grantu dr Wojciech Dąbkowski
- Za pomocą technik spektroskopii NMR w ciele stałym, a także wykorzystując obliczenia teoretyczne wyznaczono parametry strukturalne dla modelowych związków zawierających grupy fosforanowe o różnym stopniu jonizacji (O-fosfo-L-treonina oraz jej sole amonowe). Grant promotorski MNiSW N204 2691 33, Kierownik grantu prof. dr hab. Marek Potrzebowski
- Opracowano powtarzalną metodę przygotowania układów fosfolipidowych utworzonych z DMPC i DMPG użytecznych do eksperymentów NMR w ciele stałym. Grant MNiSW N204 131335, kierownik grantu prof. dr hab. Marek Potrzebowski

BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

GRANTY MNiSW

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

(Kierownik grantu: dr Maria Zabłocka)

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

W roku 2008 kontynuowane były badania dotyczące syntezy ligandów azotowo-fosforowych i zastosowania ich w kompleksach z metalami przejściowymi w procesach katalitycznych, ze szczególnym uwzględnieniem ligandów, których kompleksy mogły mieć zastosowanie w procesach prowadzonych w roztworach wodnych. Zostały otrzymane i w pełni scharakteryzowane kompleksy tris(1,2-dimetylohydrozydodifosfiny z metalami przejściowymi (ruten, rod, iryd). Aktywność katalityczna wszystkich kompleksów testowana była w reakcji Kharasha (addycji polihalogenowych alkanów do wiązań nienasyconych w alkenach). W modelowej reakcji addycji bromotrichlorometanu do dodekenu-1 zastosowaliśmy wszystkie otrzymane kompleksy. Reakcje prowadzone były w acetonitrylu jak i w roztworach wodnych. Produkty reakcji otrzymane zostały z bardzo dobrymi wydajnościami. Rodowy kompleks okazał się być równie aktywny dla innych alkenów. Została otrzymana także seria nowych; oryginalnych tiazolinowych fosfin. Ich kompleksy z miedzią Cu(1) testowane były jako katalizatory w reakcjach sprzęgania arylowych i winylowych bromków z nukleofilami. Reakcje prowadzone w acetonitrylu przebiegały praktycznie ilościowo. Nowe ligandy były także testowane w środowisku wodnym. W reakcji sprzęgania bromostyrenu z pirazolem zarówno w wodzie jak i mieszaninie acetonitrylu z wodą (4:1) otrzymano produkty reakcji z wydajnością powyżej 90%.

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

(Kierownik grantu: dr Ewa Krawczyk-Sójka)

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

Prowadzone były badania nad reakcjami addycji α,β -nienasyconych aldehydów alifatycznych (w tym i aldehydów zawierających ugrupowania polienowe) do fosfonianów 2-(2-karboetoksycykloheksenyloowych). Otrzymane zostały produkty addycji do ugrupowania allilowego: fosfonian dimetylo [(2-etoksykarbonylo-3-heksatrienyl) cykloheksen-1-ylu] oraz reakcji Hornera: 1,3,5-heksatrien-1-(2-etoksykarbonyl)-cykloheksen-2, związek modelowy do syntezy anhydroretinolu, metabolitu witaminy A. Przeprowadzono, wykorzystując opisane reakcje: Baylisa-Hillmana i wewnątrzcząsteczkową reakcję acylowania Friedla-Craftsa, kilkietapową syntezę (E)-3-(4-metoksybenzylidene)-5,7-dimetoksychroman-4-onu, metylowego estru produktu naturalnego z rodziny Liliaceae–. Eucominu. Otrzymany produkt wykorzystano do syntezy enolofosforanu 3-(4-metoksybenzylo)-5,7-dimetoksychroman-4-onu, substratu do syntezy biologicznie czynnych, enancjomerycznych α -hydroksyketonów z grupy eucemoli. W tym celu opracowano reakcję chemoselektywnej hydrogenolizy ugrupowania benzylidenu przy użyciu H_2/Pd , a enolofosforan otrzymano w wyniku standardowej fosforylacji 3-(4-metoksybenzylo)-5,7-dimetoksychroman-4-onu. Przeprowadzone zostały wstępne badania asymetrycznej epoksydacji zsyntetyzowanego enolofosforanu.

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

(Kierownik grantu: prof. dr Marian Mikołajczyk)

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

Kontynuowano prace nad syntezą fosforowego analogu emeriaminy. Diastereomerycznie czysty 2-aminosulfinylo-3-hydroxypropanofosfonian dietylowy przekształcono w reakcji Mitsunobu w odpowiedni 2-amino-3-chloropropanofosfonian dietylowy, który po usunięciu grup etylowych, w reakcji z Me_3N będzie przekształcony w fosfonoemeriaminę. Wykonano wstępne badania nad syntezą

optycznie czynnego AP-3 (kwas 2-amino-3-fosfonopropionowy). W reakcji utleniania 2-aminosulfinylo-3-hydroxypropanofosfonianu dietylowego za pomocą $\text{NaIO}_4/\text{RuCl}_3$ otrzymano kwas 2-aminosulfonylo-3-dietoxyfosforylopropionowy, który po hydrolizie dał kwas 2-amino-3-fosfonopropionowy.

Przeprowadzono reakcje addycji anionów fosforynów, amidofosforynów i jonów cyjankowych do optycznie czynnej p-toluenosulfinyloiminy pochodnej aldehydu fosfonopropionowego. Stosunek diastereoizomerów adduktów powstałych w reakcji z anionami fosforynów i amidofosforynów wynosi odpowiednio 10:1 i 6:1. W reakcji z anionami cyjankowymi addukty powstają w stosunku 9:1 dla układu $\text{Et}_2\text{AlCN}/i\text{-PrOH}$ i 7:1 dla $\text{Me}_3\text{SiCN}/\text{CsF}$. Próby wyodrębnienia diastereoizomeru powstającego w przewodzie we wszystkich przypadkach zakończyły się jak dotąd niepowodzeniem.

W roku sprawozdawczym opracowano pełną syntezę enancjomerycznie czystego estru metylowego 13,14-dihydro-15-deoksy- δ -7-prostaglandyny A1 (TEI-9826). Związkiem wyjściowym w syntezie był enancjomerycznie czysty ketal kamfory i 3-(metylo(dimetoksyfosforylo))-4,5-dihydroksycyklopent-2-enonu, który w reakcji Hornera z heptanalem przekształcony został w odpowiedni dienon. W wyniku stereospecyficznego zredukowania dwóch sprzężonych wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ przeprowadzonej przy pomocy wodoru w obecności 5%-Pd/C, otrzymano nasycony keton. Redukcyjna deketalizacja tego związku pod wpływem amalgamatu glinu a następnie eliminacja cząsteczki wody z powstałego alkoholu doprowadziły do otrzymania (S)-4-oktylocyklopent-2-enonu. Łańcuch alkilowy w pozycji α do grupy karbonylowej wprowadzony został w reakcji kondensacji aldolowej z 7-oksoheptanolanem metylu. Powstała mieszanina diastereomerycznych syn i anti alkoholi w stosunku 1:9 została rozdzielona i każdy z alkoholi poddano reakcji z chlorkiem mesyłu w obecności trietyloaminy. Utworzone mesylany pod wpływem obojętnego tlenku glinu ulegały eliminacji dając TEI-9826 z wydajnościami >90%.

Kontynuowano pracę nad syntezą Fitoprostanu B1 typu II. Alkilowanie anionu 3-fosforylometylocyklopentenonu jodkiem etylu daje produkt alkilowania w pozycji 2 pierścienia cyklopetenonu. Rozpoczęto prace nad syntezą obu enancjomerów optycznie czynnego metylo-9-hydroksyformylononanionianu.

4. Grant MNiSzW 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 Józef Drabowicz)

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

Kontynuowano eksperymenty optymalizujące otrzymywanie diastereomerycznie czystych amidofenylofosfonianów i amidofenylofosfonianów, pochodnych diastereoizomerycznie czystego 1-[α -(N-1-fenyletylo)]benzylo-2-naftolu. Stwierdzono, że reakcja utleniania diastereoizomerycznie czystego amidofenylofosfinianu (analiza techniką $^{31}\text{P-NMR}$) powstającego w reakcji fenylodichlorofosfiny z solą bis-bromomagnezową 1-[α -(N-1-fenyletylo)]benzylo-2-naftolu, za pomocą jodozobenzenu prowadzi do odpowiedniego diastereoizomerycznie czystego amidofenylofosfonianu odznaczającego się znacznie większą trwałością chemiczną w porównaniu z poprzednio otrzymanym diastereoizomerycznie czystym połączeniem otrzymanym poprzez utlenienie odpowiedniego tionoamidofenylofosfonianu za pomocą jodozobenzenu. Kontynuowano eksperymenty nad syntezą optycznie czynnego 1-[α -N-tert-butylosulfinylo]benzylo-2-naftolu w reakcji odpowiedniego N-alkilidenosulfinamidu z 2-naftolem. Nie doprowadziły jednak do oczekiwanych produktów. Nie wyodrębniono również 1-[α -N-tert-butylofenylofosfinylo]benzylo-2-naftolu w reakcji t-butylofenylofosfinamidu z benzaldehydem i 2-naftolem, choć analizy spektroskopowe wykonywane w trakcie eksperymentów wykazały jego tworzenie w środowisku reakcyjnym. Podobnie niepowodzeniem zakończyły się zrealizowane do tej pory eksperymenty nad izolacją czystych diastereoizomerów 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)etylobenzalamina. W reakcji *orto*-lito N, N-dimetylo- α -fenyloetyloaminy z chlorkami sulfinyłowymi lub O-n-propylo metylosulfinianem tworzą się tylko śladowe ilości spodziewanych sulfotlenków aryloalkilowych. Jednym z głównych produktów reakcji jest natomiast bis - amina tworząca się jako produkt dimeryzacji *orto*-lito N, N-dimetylo- α -fenyloetyloaminy. Podobnym niepowodzeniem zakończyły się zrealizowane do tej pory eksperymenty nad syntezą analogicznych układów zawierających trikoordynacyjny atom fosforu. Rozpoczęte zostały eksperymenty nad syntezą optycznie czynnych β -ketosulfotlenków, które wykorzystane zostaną jako ligandy w syntezie trójwartościowych kompleksów europu.

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

(Kierownik grantu: doc. dr hab. Piotr Kielbasiński)
Grant realizowany od 24 maja 2006 do 23 maja 2009 r.

Zakończono badania nad stereochemią reakcji enzymatycznego utleniania ditiofosforanu O-metylo-O-para-nitrofenylo-S-metylowego do tiofosforanu O-metylo-O-para-nitrofenylo-S-metylowego (metyloizoparationu, stosowanego jako pestycyd). Wykazano, że reakcji utleniania, prowadzonej za pomocą wody utlenionej w obecności chloroperoksydazy z *Caldariomyces fumago* (CPO), ulega wyłącznie enancjomer *S* substratu, a sama reakcja przebiega z retencją konfiguracji na atomie fosforu i w sposób wysoce enancjoselektywny. Wykorzystując ten wynik, przeprowadzono utlenienie racemicznego substratu w warunkach kinetycznego rozdziału. Po oddzieleniu nieprzereagowanego substratu, otrzymany enancjomerycznie wzbogacony produkt poddano przebiegającej z retencją konfiguracji na atomie fosforu reakcji z odczynnikiem Lawessona, co pozwoliło otrzymać oba enancjomery ditiofosforanu O-metylo-O-para-nitrofenylo-S-metylowego o czystości enancjomerycznej powyżej 98%. Publikacja w przygotowaniu (realizacja: M. Mikołajczyk, J. Łuczak, P. Kielbasiński).

Zsyntetyzowany uprzednio, na drodze enzymatycznej desymetryzacji prochiralnego sulfotlenku bis(2-hydroksymetylofenylowego, enancjomerycznie czysty sulfotlenek (+)-(R)-2-acetoksymetylofenylo-2'-hydroksymetylofenyloowy poddano reakcji z bezwodnikiem metanosulfonowym w obecności trietyloaminy. Uzyskaną pochodną mezylową zastosowano jako substrat w reakcji z szeregiem enancjomerycznie czystych chiralnych amin pierwszorzędowych (oba enancjomery α -fenyloetyloaminy, oba enancjomery α -1-naftyloetyloaminy, myrtanyloamina, α -2-pirydyloetyloamina) a następnie z metanolem, uzyskując serię optycznie czynnych, enancjomerycznie czystych sulfotlenków 2-hydroksymetylofenylo-2'-aminometylofenylowych, zawierających dwa centra stereogeniczne o określonej absolutnej konfiguracji. Zostały one zbadane jako trójzębne katalizatory chiralne w modelowej reakcji addycji dietylocynku do benzaldehydu. Stwierdzono, że indukcja asymetryczna była w tych reakcjach umiarkowana - otrzymywano produkt o ee do 50%. Absolutna konfiguracja produktu wskazywała jednak, że decydujący wpływ stereochemiczny wywiera centrum stereogeniczne na sulfinyliwym atomie siarki. Kontynuowane są prace nad znalezieniem innych efektywnych podstawników aminowych oraz badania nad zastosowaniem otrzymanych katalizatorów w innych reakcjach syntezy asymetrycznej. Wyniki opublikowano w *Tetrahedron: Asymmetry* (realizacja: M. Rachwalski, M. Kwiatkowska, P. Kielbasiński). Analizując opisane w roku ubiegłym nieudane próby zastosowania podobnego podejścia do syntezy fosforowego analogu opisanego powyżej chiralnego sulfotlenku, a mianowicie tlenku (2-acetoksymetylofenylo)-2'-(hydroksymetylofenylo)fenylofosfiny, uznano, że przyczyną braku reaktywności odpowiedniego substratu, tlenku bis(2-hydroksymetylofenylo)fenylofosfiny, może być zbyt duża zawada przestrzenna wokół atomu fosforu związana z obecnością grupy fenylowej. Z tego względu podjęto próbę syntezy odpowiedniego analogu metylowego, a mianowicie tlenku bis(2-hydroksymetylofenylo)metylofosfiny. Niestety, wyizolowanie oczekiwanego produktu nie powiodło się ze względu na jego natychmiastową spontaniczną cyklizację do odpowiedniego spirofosforanu. Podejmowane różne próby hydrolizy/otwarcia tego ostatniego zakończyły się jak dotąd niepowodzeniem (realizacja: M. Kwiatkowska, P. Kielbasiński). Część rezultatów uzyskanych w trakcie realizacji tego grantu weszła w skład pracy doktorskiej M. Rachwalskiego, wykonanej pod opieką P. Kielbasińskiego i obronionej z wyróżnieniem 29 września 2008 r.

6. Grant MNiSzW 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: prof. dr Piotr Bałczewski)
Grant realizowany od 29 maja 2007 do 28 maja 2010 r.

W roku 2008 kontynuowano badania nad syntezą nowych, potencjalnych materiałów dla elektroniki molekularnej, zawierających skondensowane pierścienie aromatyczne z atomem siarki, przy wykorzystaniu nowej reakcji cyklizacji pochodnych diarylometanoli. Otrzymane zostały diarylometanole oraz ich pochodne zawierające reszty benzotiofenowe i 2,5-dimetoksybenzylowe. Próby transformacji pochodnych metylowej i benzylowej diarylometanolu, zawierających grupę benzotiofenową, przy zastosowaniu standardowych warunków reakcji 1N HCl w acetonie lub w benzenie doprowadziły jedynie do odblokowania grupy aldehydowej. Obecnie trwają próby nad reakcją transformacji otrzymanego aldehydu do odpowiedniego poliaromatycznego układu zawierającego benzotiofen.

W celu określenia przydatności dla potrzeb elektroniki molekularnej pochodnych benzokarbazolu i benzochinolin (zsyntetyzowanych w 2007 roku) zostały zmierzone ich widma absorpcyjne i emisyjne fluorescencyjne w roztworze oraz obliczone wydajności kwantowe dla obu tych związków, wskazując na ich potencjalne zastosowanie jako OLEDy. Związki te emitowały światło niebieskie i zielone. Analiza rentgenograficzna kryształów benzokarbazolu, przeprowadzona dzięki współpracy z AJD wykazała równoległe ułożenie pierścieni benzokarbazolu (slipped π -stacking), sprzyjające dużej ruchliwości nośników, co potwierdziło, że związek ten może znaleźć zastosowanie jako OFET. Dla tego związku obserwowano też bardzo duże przesunięcie Stokesa 4500cm^{-1} (dla porównania pochodna benzopirydyny wykazała 860cm^{-1}), co jest niezwykle pożądanym parametrem dla koncentratorów solarnych.

W roku 2008 roku rozpoczęto badania nad syntezą pierwszego przedstawiciela należącego do nowej klasy 7-członowych lignanów 2,2'-cyklo-8,7'-neolignan-7-onów. Obecnie prowadzone są próby zoptymalizowania warunków reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura oraz reakcji Knoevenagla, prowadzących do zamknięcia pierścienia 7-członowego.

Zakończono totalne syntezę dwóch pierwszych przedstawicieli nowej grupy lignanów 8',9'-dinor-2,7'-cyklo-8,7'-neolignan-7-onów, zawierających w pozycji 7' grupę fenyłową oraz grupę p-metoksykarbonyłową, w oparciu o sekwencję reakcji Knoevenagel/Nazarow/Horner-Wittig, które zsyntezowano w celu zbadania ich właściwości biologicznych. Produkt reakcji Nazarowa z grupą 7'-fenyłową i grupą 8-dimetoksyfosforyłową poddano hydrolizie otrzymując rozpuszczalną w wodzie pochodną kwasu fosfonowego.

Otrzymano zaawansowany prekursor w totalnej syntezie przedstawiciela innej nowej grupy lignanów 8',9',9'-trior-2,7'-cyklo-8,7'-neolignan-8-en-7-onów.

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

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Wojciech J. Stec)
Grant realizowany od 23 maja 2005 do 22 maja 2008 r.

W okresie 5 miesięcy roku sprawozdawczego zakończono realizację projektu i przygotowano raport końcowy.

Kontynuowano badania nad charakterystyką biologiczną hypofosforanowych analogów nukleotydów. W roku 2007 dokonano rozdzielania diastereoizomerów hypo- α -tiofosforanu adenozyne (hypo-ADP α S) i wykazano, że tylko diastereoizomer *fast* (szybciej migrujący w warunkach RP-HPLC) ulega fosforylacji do analogu ATP (hypo-ATP α S) w obecności kinazy pirogronianowej. W 2008 roku sprawdzono właściwości inhibitorowe analogów hypofosforanowych następujących nukleotydów: ADP, ATP, ATP α S, ADP α S (obu izomerów) w reakcji transkrypcji katalizowanej przez polimerazę RNA z faga T7. Przeprowadzono reakcje transkrypcji w obecności trifosforanów czterech kanonicznych nukleotydów oraz badanego związku, jako potencjalnego inhibitora. Wyznaczono następujący szereg inhibitorowy badanych związków: hypo-ATP > hypo-ATP α S > hypo-ADP >> ADP > hypo-ADP α S (obydwa diastereomery). (mgr A. Pietkiewicz.)

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

(Kierownik grantu: prof. dr hab. Barbara Nawrot)
Grant realizowany od 30 marca 2005 do 29 marca 2008 r.

W okresie 3 miesięcy roku sprawozdawczego zakończono realizację projektu i przygotowano raport końcowy. Podsumowując wykonanie projektu należy podkreślić, że wykonano badania na próbkach tkanek pobranych od łącznie 109 pacjentów (pacjenci kontrolni i pacjenci z rodzinnym obciążeniem nowotworem).

W roku sprawozdawczym uzupełniono badania cytotoksyczności bakterii dla łącznej populacji zainfekowanych 36 pacjentów. Przeanalizowano poziom greliny (hormonu regulującego łaknienie, odkrytego 1999 r.) u kobiet i u mężczyzn w zależności od cytotoksyczności bakterii. Stwierdzono, że poziom greliny jest niezależny od szczepu bakterii u pacjentów każdej z płci.

Badania te wykonane były ze strony Kliniki Gastroenterologii przez dr Krystynę Stec-Michalską i jej zespół, a ze strony CBMM przez mgr Ł. Pęczka i mgr S. Malickiego pod kierunkiem prof. B. Nawrot

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

(Kierownik grantu: dr Agnieszka Krakowiak)

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

W celu uzyskania ekspresji egzogenego białka Fhit w ludzkich liniach komórkowych przeklonowano gen białka Fhit z plazmidu pSGA02 do plazmidów pVAX, EGFP-C1, DsRed2-N1. Analiza ekspresji metodą *western blot* wykazała, iż najwyższy poziom ekspresji białka Fhit występuje dla plazmidu pVAX-Fhit, trochę niższy dla EGFP-Fhit i dużo niższy dla pozostałych plazmidów (Fhit-DsRed2, Fhit-IRES-Ds Red2, Fhit-IRES-DsRed Express-otrzymanych wcześniej).

Kontynuując badania nad związkiem JB419 (inhibitor białka Fhit, analog Ap3A zawierający element strukturalny glicerolu zamiast centralnego fragmentu pirofosforanowego) określono wnikanie i lokalizację znakowanego fluoresceiną analogu JB419 (FI-JB419) w komórkach HEK293T. Za pomocą testu MTT zbadano przeżywalność komórek HL60 i HEK293T (obie linie komórkowe Fhit+) w obecności inhibitora JB419 w zakresie stężeń 1 – 40 μM w dwóch wariantach czasowych: 24 i 48h. Stwierdzono, iż bardziej wrażliwe na związek są komórki HEK 293T, które wykazywały $\text{IC}_{50} = 27 \mu\text{M}$. Przeprowadzono badanie przeżywalności komórek A549 po transfekcji plazmidami pEGFP, pEGFP-FHIT, pVax, pVax-FHIT w obecności i nieobecności inhibitora JB419. Po transfekcji samymi plazmidami i 48-godzinnej hodowli nie zauważono znaczących różnic w przeżywalności komórek. Następnie dodano JB419 i po dodatkowych 6 godzinach inkubacji zaobserwowano spadek przeżywalności komórek transfekowanych plazmidami wywołującymi nadekspresję białka FHIT. Zbadano, czy związek JB419 może indukować apoptozę w komórkach Fhit+. Wykonano pomiar aktywności kaspazy 3 (wskaźnik apoptozy) w komórkach HEK293T po podaniu JB419 w różnych stężeniach: od 1 do 500 μM (z nośnikiem i bez nośnika), a jako kontrole stosowano: etopozyd, staurosporynę, Ap3A, Ap4A. Stosowano czasy inkubacji z inhibitorem od 6 do 48h. Obserwowano aktywność kaspazy-3 zależną od stężenia użytego inhibitora, jak również zależną od czasu. Wykazano, iż początkowo aktywność kaspazy 3 jest najwyższa dla wyższych stężeń, następnie obniża się, ale podwyższa dla niskich stężeń JB419. Po 24h aktywność kaspazy 3 obniża się.

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

(Kierownik grantu: dr Renata Kaczmarek)

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

Zsyntezowano koniugaty N-tiofosforylowanych pochodnych prolinamidu, acyloamidu oraz α -N-acylofenyloalanylokarboksamidu i α -N-acyloalanylokarboksamidu z gemcytabiną. Pierwszym etapem tej syntezy było otrzymanie N-(2-tiono-1,3,2-oksatiafosforanowych) pochodnych amidów, których następcza reakcja z dibenzoilgemcytabiną wobec DBU prowadziła do odpowiednich koniugatów. Powstałe tiofosforanowe koniugaty wyizolowano techniką chromatografii jonowwymiennej z wydajnością 10-14%, a następnie przeprowadzono w pożądaną pochodne fosforanowe za pomocą jodoksybenzenu. Wyjaśniono, że niska wydajność syntezy koniugatów nukleozydów z tiofosforylowanymi amidami aminokwasów jest efektem tworzenia się cyklicznego produktu ubocznego o strukturze diazafosforanowej.

11. Grant PBZ-MNiSW nr 07/II/2007 pt.: „Biofosforany oraz oligonukleotydy i ich kongenery jako diagnostyki oraz leki nowych generacji” zadanie: „Modulacja aktywności wyciszającej krótkich interferujących RNA (siRNA) za pomocą modyfikacji chemicznych”.

(Kierownik grantu: prof. dr Barbara Nawrot)

Grant realizowany od 19 grudnia 2007 do 18 grudnia 2010 r.

Celem badań jest selekcja cząsteczek siRNA, zdolnych do allelo-specyficznego wyciszenia genu kodującego zmutowaną formę Preseniliny 1 w obecności natywnego genu PS-1. W ramach projektu przygotowano plazmidy kodujące fragment genu Preseniliny1 (typ dziki i z mutacją L1174V (CTG \rightarrow GTG) w fuzji z genem kodującym białko GFP (plazmidy pEGFP-PSN400 i pEGFP-Mut400). Wykazano, że plazmidy podane do komórek HeLa dają dobrą ekspresję genu fuzyjnego, pozwalającą na ocenę aktywności badanych cząsteczek siRNA. Przygotowano 19 natywnych dupleksów siRNA (P1-P19), 2 dupleksy siRNA zawierające zmienioną sekwencję w sąsiedztwie mutacji, (tworzą się wiązania typu wobble, P10W9 i P10W11) oraz siRNA kontrolne. W badaniach wykorzystano także siRNA typu P10 zawierające 2-tiourydynę (s2U) na 3'-końcu nici antysensowej. Przeprowadzono

transfekcję komórek HeLa plazmidami pEGFP-PSN400 i pEGFP-Mut400 i badanymi siRNA i na podstawie analizy fluorescencji lizatów komórkowych stwierdzono, że najlepszy efekt wyciszenia genu MutPSN1 i zróżnicowania stopnia wyciszenia pomiędzy genem dzikim i zmutowanym uzyskuje się, gdy nić antysensowa siRNA jest w pełni komplementarna do MutPSN1, a niesparowana w centralnej domenie w stosunku do mRNA białka natywnego. Wprowadzenie wiązania typu *wobble* w pozycję sąsiednią do miejsca niesparowania znacznie zmniejsza aktywność badanych cząsteczek siRNA, zarówno w stosunku do genu naturalnego, jak i zmutowanego. Stwierdzono także, że wprowadzenie modyfikacji s2U na 3'-koniec dupleksu siRNA znacznie poprawia efekt wyciszenia, natomiast nie zwiększa stopnia zróżnicowania pomiędzy aktywnością w stosunku do genu naturalnego jak i zmutowanego. Zaobserwowano wysoką aktywność dupleksów P1 i P2 i całkowity brak aktywności dupleksów P12-P19 w stosunku do obu badanych genów.

W celu wyjaśnienia zależności pomiędzy ekspresją genów BACE1 (PS1) i Scg10 określono poziom ich mRNA metodą RT-PCR i zaobserwowano, że wyciszenie ekspresji BACE1 powoduje podobne zmiany w poziomie ekspresji genu Scg10. Przeprowadzono wstępne badania na komórkach SH-SY5Y, różnicowanych do pseudoneuronów za pomocą kwasu retinowego lub TPA. Komórki różnicowano przez 96 godzin, a następnie przeprowadzono transfekcję siRNA anty-BACE1 i anty-PS-1 (100 nM). Wstępne eksperymenty potwierdzają wcześniejsze obserwacje (na poziomie mRNA).

W ramach badania zależności struktura - funkcja biologiczna cząsteczek siRNA podjęto prace nad ustaleniem aktywności siRNA w zależności od długości dupleksu. Z wcześniejszych badań, opublikowanych w 2007 roku w czasopiśmie RNA (Sipa et al., RNA, 2007) wynikało, że optymalna długość siRNA to dupleks o długości 19 par zasad. Artykuł donoszący o zwiększonym potencjale wyciszającym krótszych dupleksów siRNA o długości 16 par zasad (Chu CY, Rana TM. *Potent RNAi by short RNA triggers*, RNA. 2008, 1714-9) skłonił nas do weryfikacji tego doniesienia. Zsyntetyzowano oligorybonukleotydy dla 3 dupleksów siRNA o długości od 16 do 19 par zasad (łącznie 15 cząsteczek siRNA) skierowanych na gen białka GFP. Dotychczas przeprowadzono dwa doświadczenia transfekcji siRNA do komórek HeLa. Z doświadczeń tych wynika, że dłuższe dupleksy (19-mery) mają wyższą aktywność niż ich krótkie odpowiedniki („odcięte” od 3'-końca dupleksu, dla polarności zgodnej z nicią antysensową).

Rozpoczęto badania nad wpływem modyfikowanych siRNA na indukcję odpowiedzi zapalnej zależną od receptora TLR3. Wiadomo, że cząsteczki dwuniciowych RNA zawierające modyfikowane nukleozydy rozpoznawane są przez komórki odpornościowe jako „własne” RNA. Wprowadzenie modyfikowanych nukleozydów (np. 2-thiouracydyny, pseudouracydyny i dihydrouracydyny) do siRNA powoduje zmniejszenie odczynu zapalnego w porównaniu do reakcji wywołanej przez niemodyfikowane siRNA. Pierwsze badania polegały na opracowaniu hodowli komercyjnie dostępnej stabilnej linii komórkowej HEK293 z nadekspresją białka TLR3, a następnie na opracowaniu warunków transfekcji tej linii za pomocą posiadanych modyfikowanych siRNA. Efekt indukcji systemu odpornościowego był mierzony poprzez oznaczenie poziomu interleukiny 8 (IL-8) w teście ELISA. Badania wstępne nie wykazały istotnej różnicy w aktywacji odpowiedzi odpornościowej indukowanej za pomocą niemodyfikowanego siRNA i jego form modyfikowanych jednostkami s2U, Ψ i D.

12. Grant PBZ-MNiSW nr 07/II/2007 pt.: „Biosfosforany oraz oligonukleotydy i ich kongenery jako diagnostyki oraz leki nowych generacji” zadanie: „Opracowanie zasad organizacji laboratorium referencyjnego dla badań właściwości przeciwnowotworowych bio-fosforanów i ich analogów”.

(Kierownik grantu: prof. dr Barbara Nawrot)

Grant realizowany od 19 grudnia 2007 do 18 grudnia 2010 r.

Celem prowadzonych badań jest charakterystyka nowo-wytworzonych związków pod względem ich potencjalnych właściwości przeciwnowotworowych. W pierwszym etapie prowadzone były badania nad cytotoksycznością 48 związków, pochodzących zarówno z CBMM PAN (Zakład Chemii Związków Heteroorganicznych - 19 związków heteroorganicznych, ZChB - 10 związków, koniugatów nukleotydów z aminokwasami), jak i z innych ośrodków krajowych (Dr Eliza Malinowska, Katedra i Zakład Technologii i Środków Leczniczych WUM - 10 związków polisacharydowych pochodzenia naturalnego) i zagranicznych (9 związków, analogów cis-platyny z zespołu prof. Lorenza z Dept. Chem. Biochem., University of Munchen). Wszystkie związki badane były w szerokim zakresie stężeń, typowo od 0,5-500 μM, z wyższymi stężeniami dla polisacharydów. Badano cytotoksyczność związków w stosunku do dwóch lub więcej nowotworowych linii komórkowych (HeLa, HL60 lub K562) oraz w stosunku do komórek prawidłowych (HUVEC). Cytotoksyczność związków określano po 24 i 48 godzinach od podania, za pomocą testu MTT. Dla kilku badanych związków uzyskano interesujące wyniki, wskazujące na ich wysoki potencjał do wywoływania toksyczności w badanych komórkach.

Dla związków oznaczonych symbolami L3, L3lr, L3Rh oraz PB8 przeprowadzono dalsze badania w komórkach HeLa mające na celu sprawdzenie, czy związki te indukują śmierć komórki na

szlaku apoptozy. Stwierdzono, iż związek PB8 nie indukuje apoptozy. Prawdopodobnie widoczna cytotoksyczność tego związku związana jest z indukcją nekrozy. Związki L3Ir oraz L3Rh również nie indukują apoptozy w badanych komórkach. Zbadano także wpływ dwóch analogów cis-platyny na dostępność plazmidowego DNA do trawienia za pomocą enzymu restrykcyjnego *Bam*HI. Wykazano, że trawienie DNA jest hamowane przez cis-platynę oraz przez dwa badane kompleksy, L3Rh i L3Ir.

13. Grant PBZ-MNiSW nr 07/II/2007 pt.: „Biofosforany oraz oligonukleotydy i ich kongenery jako diagnostyki oraz leki nowych generacji” zadanie: „5'-O-Modyfikowane fosforany nukleozydów jako potencjalne związki o działaniu przeciwbakteryjnym i przeciwwirusowym”.

(Kierownik grantu: dr hab. Janina Baraniak)

Grant realizowany od 19 grudnia 2007 do 18 grudnia 2010 r.

Przeprowadzono syntezę oksatiafosfolanowych pochodnych I-rzędowych sulfonamidów w reakcji benzeno- i etanosulfonamidu z 2-chloro-1,3,2-oksatiafosfolanem w pirydynie wobec elementarnej siarki (wydajność 93-95%). Wobec niemożliwości otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego za pomocą metanolu w standardowy sposób (w obecności DBU tworzyła się odpowiednia sól sulfonamidu) były podjęte próby z użyciem trietyloaminy, jak również imidazolu. Jednakże i tego typu aktywacja nie powiodła się. W związku z tym oksatiafosforylacji poddano sulfonamid II rz.- N-(α -metylobenzyloamino)-etanosulfonamid, który w standardowych warunkach przeprowadzono w odpowiednią pochodną oksatiafosfolanową. Pochodna ta w obecności DBU ulegała reakcji z metanolem (61%), jak również 3'-acylowaną tymidyną (59%).

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

(Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Penczek)

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

Celem prac prowadzonych w bieżącym roku była synteza materiałów hybrydowych poli(kwas mlekowy) – węglan wapnia, w których cząsteczki polimeru związane są wiązaniami jonowymi z cząstkami CaCO_3 oraz zbadanie otrzymanych produktów jako napełniaczy polilaktydu (fragment wspólnie z Zakładem Fizyki Polimerów). W pracy zastosowano strącany węglan wapnia (PCC), jak również syntezowany w ramach grantu amorficzny CaCO_3 (ACC).

Przyjęty zakres prac:

1. synteza poli(kwasów mlekowych) o różnych masach molowych,
2. synteza ACC,
3. modyfikowanie CaCO_3 poli(kwasem mlekowym) o różnych masach molowych,
4. polimeryzacja L-laktydu, D-laktydu wobec oktanianu cynawego, stosując modyfikowany CaCO_3 jako przenośnik łańcucha w celu otrzymania CaCO_3 modyfikowanego odpowiednio długimi łańcuchami polilaktydu o konfiguracji L- i D- i otrzymanie na tej podstawie hybrydowych stereokompleksów,
5. przygotowanie mieszanin modyfikowany CaCO_3 - polilaktyd i porównanie ich właściwości fizycznych z właściwościami mieszanin CaCO_3 (niemodyfikowany) – polilaktyd.

1.

Poli(kwas mlekowy) o masach molowych $M_n = 7 \cdot 10^3$ i $M_n = 3,5 \cdot 10^4$ otrzymano metodą polikondensacji kwasu L-mlekowego wobec układu katalitycznego SnCl_2 /kwas p-toluenosulfonowy.

2.

ACC otrzymano z roztworów CaCl_2 i Na_2CO_3 w silnie alkalicznym środowisku.

3.

Reakcję PCC z poli(kwasem mlekowym) o $M_n = 7 \cdot 10^3$ prowadzono w THF, w układzie heterogenicznym. Zawartość poli(kwasu mlekowego) związanego z CaCO_3 (1,7%) ustalono metodą TGA. Reakcję poli(kwasu mlekowego) o $M_n = 3,5 \cdot 10^4$ z PCC jak i ACC prowadzono w takich samych warunkach. Nie otrzymano jednak spodziewanych produktów hybrydowych. Prace trwają.

4.

Polimeryzowano D-laktyd wobec oktanianu cynawego, stosując modyfikowany CaCO_3 (p. 3) jako przenośnik. Analizy produktu w toku.

5.

Przygotowano mieszaniny polilaktydu (produkt handlowy PLA2002D $M_n = 9 \cdot 10^4$) z PCC oraz PCC modyfikowanym poli(kwasem mlekowym, $M_n = 7 \cdot 10^3$, (p. 3)) o zawartości 3 i 5% napełniacza.

Wykonane w Zakładzie Fizyki Polimerów dla tych obiektów (krótkie łańcuchy) pomiary nie wykazały na razie istotnych różnic w porównaniu z polilaktydem niemodyfikowanym. Wyniki badań opublikowano w J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **46**, 830-846 (2008) oraz zamieszczono w 2 pracach przyjętych do druku w J. Biom. Sci. Polym. Ed. i Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements.

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

(Kierownik grantu dr Melania Bednarek)
grant realizowany od 5 maja 2006 do 4 maja 2009 r.

W kolejnym etapie realizacji grantu (obecny rok sprawozdawczy) wykorzystano polimeryzację 5-cio członowych eterów podstawionych grupami hydroksylowymi (2-hydroksymetylotetrahydrofuranu, 3-hydroksytetrahydrofuranu i 3,4-dihydroksytetrahydrofuranu) oraz 5-członowego cyklicznego estru α -hydroxy- γ -butyrolactonu (BL-OH) do modyfikacji powierzchni nieorganicznych. Oligomeryczne polietery zawierające wiele grup hydroksylowych wydawały się być odpowiednim materiałem do organofilizacji hydrofilowych warstwowych glinokrzemianów stosowanych jako napełniacze w produkcji nanokompozytów polimerowo-nieorganicznych. Przeprowadzono polimeryzację *in situ* wybranych monomerów w obecności odpowiednio przygotowanego montmorylonitu. Produkty analizowano metodami analizy rentgenograficznej (XRD) i analizy termicznej (TGA). W przypadku dwóch zastosowanych do modyfikacji monomerów będących tanimi produktami handlowymi - cyklicznego eteru - 2-hydroksymetylotetrahydrofuranu (alkohol furfurylowy) oraz cyklicznego acetalu 4-hydroksymetylo-1,3—dioksolanu (formal gliceryny) zaobserwowano interkalację montmorylonitu (zwiększenie odległości międzywarstwowych). Zmodyfikowany montmorylonit zawierający związane chemicznie krótkie, rozgałęzione polietery (poliacetalowe) łańcuchy zostanie wykorzystany do przygotowania kompozytów polimerowych (np. polilaktydowych). Badania kompozytów będą kontynuowane w Zakładzie Fizyki Polimerów.

16. Grant MNiSzW 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.

Opracowano metodę syntezy polimerów gwiaździstych o ramionach polistyrenowych ($M_n = 4700$) i rdzeniu zbudowanym z eteru diglicydowego glikolu neopentylowego (DGNG). Otrzymano polimery o masach molowych dochodzących do 400 000 i 75 ramionach. Końcowa zawartość nieprzeragowanego prekursora znacznie malała, w przypadku stopniowego dodawania DGNG do mieszaniny reakcyjnej. Postęp reakcji badano metodą NMR oraz SEC z potrójną detekcją. Wydzielony produkt pośredni (dimer) scharakteryzowano za pomocą NMR, SEC i MALDI-TOF.

Opisana synteza stanowi rozszerzenie dotychczasowej metody syntezy polimerów gwiaździstych o rdzeniu zbudowanym z reszt diepoksydowych. W metodzie tej jako prekursor ramion może być użyty dowolny liniowy polimer zakończony grupą hydroksylową. Opracowana metoda ma znaczenie uniwersalne i może być porównana z opracowaną poprzednio przez Rempę i współpracowników metodą syntezy polimerów gwiaździstych wykorzystującą diwinylobenzen (DVB). Wyniki badań opublikowano w J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **46**, 3869-3875 (2008).

Drugim zagadnieniem jakim zajmowano się w ramach grantu była funkcjonalizacja otrzymywanych polimerów gwiaździstych o ramionach zbudowanych z poli(tlenku etylenu) różnymi grupami funkcyjnymi. Grupy karboksylowe przyłączono do końców łańcuchów oraz do rdzenia a grupy metakrylowe jedynie do końców łańcuchów. W ostatnim przypadku otrzymano polimery o niewielkim stopniu podstawienia, co było zgodne z zamiarem syntezy tego typu polimerów. Natomiast grupy fosforanowe wprowadzano, jako grupy boczne, do łańcuchów poliglicydolu będącymi ramionami w odpowiednich gwiazdach. Otrzymane polimery gwiaździste były scharakteryzowane za pomocą NMR oraz SEC z potrójną detekcją. Stopień podstawienia określano na podstawie analizy widm ^1H i ^{13}C NMR. Jednocześnie zbadano wpływ długości i liczby ramion oraz grup funkcyjnych na temperaturę topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) oraz stopnia krystaliczności (X_c) polimerów gwiaździstych metodą DSC. Stwierdzono, że w przypadku polimerów gwiaździstych o ramionach z PEO i rdzeniu zbudowanym z reszt diepoksydowych występuje maksimum temperatury topnienia ($T_m = 49,5^\circ\text{C}$) i stopnia krystaliczności ($X_c = 59\%$) dla polimerów o ~ 27 ramionach. Wyniki badań opublikowano w Polymer, **50**, 77-84 (2009).

17. Grant PBZ-MNiSW 01/II/2007 pt.: „Biodegradowalne włókny dla zastosowania w medycynie, rolnictwie i technice” zadanie: „Analiza i modyfikacja fizyczna surowców do wytwarzania włókien: Analiza molekularna i standaryzacja wyjściowych materiałów wielkocząsteczkowych”. Grant koordynowany przez Instytut Biopolimerów i Włókien Syntetycznych w Łodzi.

(Kierownik grantu prof. dr Stanisław Penczek)
grant realizowany od 10 grudnia 2007 do 9 grudnia 2010 r.

W zakresie realizacji zadania nr 1 (kierownik prof. dr Andrzej Duda): „Analiza molekularna i standaryzacja wyjściowych materiałów wielkocząsteczkowych” dokonano szczegółowej analizy i charakterystyki molekularnej polilaktydów (PLA) stosowanych do wytwarzania włókien. W pierwszym etapie realizacji zadania opracowano warunki dogodnej syntezy modelowych PLA i poli(ϵ -kapolaktonu) (PCL), o zadanych z góry masach molowych. Wykazano, iż najdogodniejszą metodą jest wykorzystanie jako inicjatora oktianianu cyny (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) o znanej zawartości koinicjujących pochodnych hydroksylowych, umożliwiających syntezę poliestrów o M_n w szerokim zakresie od 10^4 do 10^6 . Wykorzystując poliestry modelowe oraz dostarczone przez producentów zewnętrznych, wykazano na podstawie pomiarów mas molowych metodą GPC z zastosowaniem detektorów RI, MALLS oraz wiskozymetrycznego, że powszechnie stosowany detektor RI prowadzi do zawyżonych, około dwukrotnie, mas molowych poliestrów. Jedynie wykorzystanie detektorów MALLS i/lub wiskozymetrycznego umożliwia oznaczenie rzeczywistych mas molowych. Pomiar ^{13}C NMR wykazały, że handlowo dostępne PLA zawierają, oprócz jednostek powtarzalnych o konfiguracji L około 5 %-mol. jednostek o konfiguracji D (wpływających korzystnie na proces formowania włókien PLA). Termogravimetryczne pomiary modelowych PLA pozwoliły na oznaczenie granicznej, termicznej wytrzymałości PLA (337 i 376 °C – temperatury rozkładu początkowego i o największej szybkości rozkładu).

Zadanie nr.2 „Opracowanie technologii i wytwarzanie kompozytów polimerów biodegradowalnych z włóknami naturalnymi” jest realizowane w Zakładzie Fizyki Polimerów.

W trakcie realizacji zadania 2 w Zakładzie Fizyki Polimerów wytworzono i zbadano mieszaniny polilaktynu (PLA) z biodegradowalnym kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym (PBAT) - układy niemieszalne na poziomie molekularnym, co potwierdzono badaniami metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej i badaniami dynamicznych właściwości mechanicznych. Dodatek 5-15% wag. PBAT spowodował poprawę ciągliwości materiału manifestującą się obniżeniem naprężenia na granicy plastyczności i znacznym wzrostem wydłużenia do zerwania oraz udarowej wytrzymałości na zerwanie w stosunku do analogicznych właściwości czystego PLA. Efekty te nasilały się w miarę zwiększania zawartości PBAT; przy zawartości 25% uzyskano wzrost wydłużenia do zerwania 5 lub 20 krotny zależności od szybkości rozciągania, 5 lub 50%/min, a udarowa wytrzymałość na zerwanie zwiększyła się 2,4 krotnie.

Ponadto, wykonano i zbadano kompozyty PLA z włóknami i nanowłóknami celulozy. Pokazano, że dodatek 2 % wag. nanowłókien celulozy, o średnicy ok. 300nm, do PLA podwyższa moduł stratności i wpływa na właściwości reologiczne kompozytu bardziej niż analogiczna ilość włókien celulozy o średnicy ok. 20 μm .

Wytworzono i zbadano kompozyty PLA z 3-5%wag. kredy niemodyfikowanej, kredy modyfikowanej poli(tlenkiem etylenu), polilaktynem lub stearynianem wapnia. We Wszystkich przypadkach zaobserwowano wzrost modułu sprężystości, największy, o 25%, przy zawartości 5%wag. kredy niemodyfikowanej. We wszystkich przypadkach nastąpiło zmniejszenie wydłużenia do zerwania, z 20% do 6-7%.

Przeprowadzone badania wskazują na drogi modyfikacji PLA, prowadzące do uzyskania materiałów o różnych właściwościach.

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

(Kierownik grantu: dr hab. Paweł Uznański)
Grant realizowany od 1 czerwca 2005 do 31 maja 2008 r.

Wykorzystując czułość pasma plazmonowego oraz bogatą fotofizykę pirenu, metodami absorpcji i fluorescencji zbadano dynamikę wymiany różnych ligandów na powierzchni NCz złota. Stwierdzono, że badane ligandy wykazywały różną siłę oddziaływania z cząstkami złota tworząc następujący szereg: alifatyczne sole amoniowe (oddziaływania elektrostatyczne) < aminy alifatyczna z krótkim łańcuchem < aminy z długim łańcuchem alifatycznym < ω -funkcjonalizowane disulfidy < tiole z

długim łańcuchem alifatycznym. Szczegółowo zbadano również kinetyki chemisorpcji i desorpcji w-funkcjonalizowanego pirenem disulfidu na złocie i stwierdzono, że obydwa procesy można opisać za pomocą składowej szybkiej i wolnej, przy czym desorpcja w obecności tiolu jest szybsza niż adsorpcja w obecności aminy. Wyniki wydajności fluorescencji pirenu pozwoliły określić również orientację łańcuchów disulfidu. Łańcuchy alifatyczne zaadsorbowanych disulfidów na nanocząstkach złota ulegają znacznemu pochyleniu w kierunku ich powierzchni.

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

(Kierownik grantu: dr hab Zbigniew Bartczak)
Grant realizowany od 30 maja 2005 do 29 maja 2008 r.

Głównym celem projektu było zbadanie wpływu fazy amorficznej, jej ilości i struktury topologicznej, na proces deformacji plastycznej i zaangażowane mikromechanizmy, szczególnie te aktywne w fazie amorficznej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono silną zależność odpowiedzi polimeru na odkształcenie, szczególnie w etapie samowzmacniania, od gęstości sieci molekularnej utworzonej przez węzły stałe i/lub splątania łańcuchów. Gęstość sieci okazała się głównym czynnikiem kontrolującym naprężenie generowane w materiale w etapie samowzmacniania. Stwierdzono ponadto, że silne odkształcenie, powyżej prawdziwego odkształcenia $e=1,0$ (stopień ściśnięcia $\lambda>3$) prowadzi do erozji sieci molekularnej przez wypływanie się części łańcuchów z węzłów splątania, co z kolei prowadzi do trwałego odkształcenia, nieodwracalnego nawet po stopieniu zdeformowanej próbki.

Oprócz splątania i chemicznych węzłów stałych elementem sieci są też łańcuchy przechodzące z fazy amorficznej do lamel krystalicznych, immobilizowane na granicy faz. Liczba tego typu węzłów sieci zależy od budowy polimeru, warunków jego krystalizacji a dla polimerów polimorficznych również od modyfikacji krystalicznej, w której nastąpiła krystalizacja.

Badania deformacji stopu uzyskanego bezpośrednio po stopieniu proszków polimeryzacyjnych UHMWPE, charakteryzujących się obniżoną gęstością splątania pokazały możliwość uzyskania silnej orientacji molekularnej materiału przez ściskanie stopu UHMWPE w płaskim stanie odkształcenia. Uzyskane wyniki stwarzają podstawę do opracowania technologii uzyskiwania silnej orientacji UHMWPE. Technologia taka może stanowić realną alternatywę dla uciążliwego i kosztownego przędzenia z żelu, stosowanego obecnie do wytwarzania ultra-wytrzymałych włókien UHMWPE.

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

(Kierownik grantu: prof. dr Ewa Piórkowska Gałęska)
Grant realizowany od 24 października 2005 do 23 października 2008 r.

Badania prowadzone w ramach projektu dotyczyły w 2008 r. kompozytów iPP z cząstkami diamentowymi. Wytworzono, metodą mieszania w 195°C, w mieszalniku Brabender kompozyty zawierające 0,2, 2 i 5% wag. cząstek diamentowych o średnim rozmiarze w zakresie od 100 nm do 1 µm. Badanie krystalizacji tych układów, metoda DSC, pokazało, że cząstki wykazują zdolność do zarodkowania krystalizacji iPP, ale dość słabą. Podwyższenie T_c iPP o kilka stopni osiągnięto jedynie w przypadku zawartości 5% wag. napełniacza. Okazało się, że cząstki diamentu modyfikują właściwości mechaniczne. We wszystkich przypadkach obecność napełniaczy spowodowała podwyższenie modułu sprężystości, które z reguły rosło w miarę wzrostu zawartości napełniacza. Największe wartości modułu, o 30% wyższe niż czystego iPP wykazały kompozyty iPP z cząstkami o rozmiarze 100 i 150 nm. Naprężenie na granicy plastyczności było wyższe, a odkształcenie mniejsze niż dla czystego iPP. Z nielicznymi wyjątkami, kompozyty z 0,2% wag. cząstek mniejszych niż 500nm, wykazywały nieco wyższe naprężenie przy zerwaniu, podczas gdy wydłużenie do zerwania było zbliżone do wartości charakterystycznej dla czystego iPP. Niemniej jednak oba te parametry ulegały zmniejszeniu ze wzrostem zawartości napełniacza. Podobnie zachowywała się udarowa wytrzymałość na zerwanie, która ulegała podwyższeniu w stosunku do czystego iPP jedynie w przypadku zawartości napełniacza 0,2% wag, maksymalnie o 30%. Pogorszenie właściwości mechanicznych ze wzrostem zawartości napełniacza wyniknęło z agregacji ziaren, udokumentowanej badaniami SEM. Niezależnie od zawartości, cząstki o rozmiarze 500 nm i 1 µm powodowały obniżenie zarówno naprężenia jak i wydłużenia przy zerwaniu, natomiast udarowa wytrzymałość na zerwanie była z nielicznymi wyjątkami wyższa, w najlepszym przypadku nawet o 40%.

21. Grant rozwojowy MNiSzW 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.

Planowane prace w roku 2008 polegały na wytworzeniu rdzenia do lin stalowych. Jako materiału użyto polietylenu HDPE BorSafe HE3490 LS z dodatkiem sadzy w ilości 2% wag. Wyboru materiału dokonano na podstawie wstępnych badań przeprowadzonych w poprzednim okresie.

Wytworzono profil (półprodukt) do walcowania w formie płaskownika o przekroju 100x12 mm na uprzednio przygotowanej linii technologicznej zawierającej: wylączarkę jednoślismakową W 32 TB D=32 mm, L/D=20, głowicę do wytwarzania profili z kalibratorem, linię chłodzącą i urządzenie odciągowe.

Otrzymany profil poddano walcowaniu do różnych stopni deformacji SD i przeprowadzono badania właściwości mechanicznych oraz badania łupliwości specjalnie opracowaną metodą do tak wytworzonego materiału.

Osiągnięto stopień deformacji SD=7, a wytrzymałość na rozciąganie 180 MPa przy 40% wydłużeniu.

Badania łupliwości wykazały, że już dla deformacji powyżej SD=2 walcowany materiał ulega delaminacji wzdłuż płaszczyzny walcowania, a dla większych wartości SD siła potrzebna do rozłupania próbki szybko maleje a łupanie przebiega w sposób gwałtowny, natomiast w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny walcowania zjawisko łupliwości materiału nie zachodzi.

Do wytworzenia rdzenia do lin stalowych wybrano stopień deformacji SD=6. Wytworzono odpowiedni profil i poddano walcowaniu, otrzymano około 100 metrów bieżących orientowanego materiału w postaci pręta, który posłuży jako rdzeń do liny stalowej. Lina zostanie wytworzona w Zakładzie DRUTMET w Włocławku.

Dla poszerzenia zastosowań wysoko-wytrzymałych materiałów polimerowych zbudowano nową walcarkę o szerokości walcowania 2 mm.

W celu doboru odpowiednich materiałów polimerowych oraz szczegółowego poznania ich właściwości w stanie wysoko orientowanym, równolegle prowadzono obserwację i badania odkształcenia w kanale z tłokiem dla szeregu polimerów częściowo krystalicznych; PE i PP i z dodatkiem sadzy jako środka zapobiegającego delaminacji przy dużych stopniach deformacji. Opracowano metodę otrzymywania próbek dobrej jakości o grubości powyżej 10 mm, koniecznych do tego typu badań, zapewniającą użycie niewielkiej ilości tworzywa, cecha ważna w przypadku optymalizacji składu zastosowanych mieszanin polimerów i dodatków zapewniających odpowiednie właściwości.

Ponadto opracowano metodę do badań łupliwości orientowanego tworzywa, wykonano również oprzyrządowanie do tego typu badań.

22. Grant MNiSzW N N508 468834 pt.: „Przyczyny kawitacji polimerów krystalicznych podczas odkształcenia i skutki we właściwościach mechanicznych”

(Kierownik grantu: prof. dr Andrzej Gałęski)

Grant realizowany od 15 maja 2007 do 14 maja 2011 r.

Przeprowadzono badania procesu kawitacji w polipropylenie deformowanym w różnych temperaturach. Stwierdzono występowanie granicznej temperatury, powyżej której deformacja plastyczna przebiega bezkawitacyjnie. Rozpoczęto prace nad wpływem wygrzewania polietylenu na pojawianie się w nim porów kawitacyjnych podczas jednoosiowego odkształcenia. W badaniach tych m.in. zastosowano promieniowanie synchrotronowe. Zdobyto kolejne dowody na to, że kawitacja podczas odkształcenia rozciągającego polimerów krystalicznych jest zarodkowana fluktuacjami objętości swobodnej w fazie amorficznej. Wypełnienie objętości swobodnej cieczami niskocząsteczkowymi w fazie amorficznej zapobiega kawitacji. Zbadano występowanie kawitacji w funkcji szybkości rozciągania i stwierdzono, że występuje szybkość graniczna charakterystyczna dla danego polimeru i jego struktury nadcząsteczkowej. Doświadczenia ze skokową zmianą szybkości rozciągania w przypadku występowania kawitacji sugerują niespełnienie zasady równoważności czas-temperatura. Stwierdzono, że obniżenie naprężenia na granicy plastyczności polimerów krystalicznych spęcznionych cieczami, również wilgotnego poliamidu 6, jest spowodowane rozsunięciem lamel i wygenerowaniem naprężenia łańcuchów makrocząsteczek w fazie amorficznej.

Pomiary tego naprężenia wykazały, że jest ono równe różnicy naprężeń na granicy plastyczności polimeru niespęcnionego i spęcnionego.

23. Grant MNiSzW 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.

Na podstawie badań właściwości mechanicznych warstw wytwarzanych z różnych prekursorów krzemooorganicznych na modelowych podłożach z polerowanych płytek krystalicznego krzemu ustalono optymalne warunki selektywnego procesu CVD do wytwarzania powłok SiCN dla podłoży stalowych w celu polepszenia ich właściwości trybologicznych. Spośród badanych prekursorów krzemooorganicznych do wytwarzania powłok wybrano dwa prekursory: 1,1,3,3-tetrametylo-disilazan (TMDSN) i (dimetyloamino)dimetylosilan (DMADMS), które wyróżniają się najwyższą lotnością ułatwiającą ich dozowanie do reaktora CVD. Powłoki SiCN były wytwarzane w selektywnym procesie plazmowym CVD w optymalnych temperaturach: 300°C i 350°C, na polerowanych płytkach stali węglowej MSt5 i St3 oraz stali nierdzewnej H17. Stwierdzono, że pokrycie podłoży stalowych powłokami SiCN o grubości 450-690 nm powoduje drastyczny wzrost twardości ich powierzchni oraz znaczny spadek współczynnika tarcia. W przypadku powłok wytwarzanych z prekursora TMDSN zaobserwowano następujące wzrosty twardości podłoży stalowych: 6-krotny dla stali MSt3 i H17 oraz 2-krotny dla stali St3. W przypadku powłok nanoszonych z prekursora DMADMS występował wzrost twardości podłoży stalowych: 2-krotny dla stali St3 i 4-5-krotny stali H17. Wykazano, że pokrycie podłoża ze stali MSt3 powłoką SiCN wytwarzaną z prekursora TMDSN powoduje 2-krotny spadek współczynnik tarcia ślizgowego. Najwyższy wzrost twardości powierzchni stali oraz drastyczny spadek współczynnik tarcia występujący w przypadku powłok SiCN wytwarzanych z prekursora TMDSN dowodzi, że są one materiałami gwarantującymi znaczną poprawę właściwości trybologicznych stali.

24. Grant MNiSzW 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.

Podczas badań mających na celu opracowanie sposobu otrzymywania poliestrowych rusztowań do hodowli komórkowych zawierających nieorganiczne wypełniacze (modyfikowana krzemionka i nano- i mikrocząstki węgla wapnia) uzyskano następujące wyniki. W przypadku procesu modyfikacji nanokrzemionki na drodze przyłączenia gamma-epoksypropylo-trimetoksy-silanu, następnie „szczepienia na” żyjącego poli(tlenku etylenu) (polimeryzacja anionowa) i w kolejnym etapie „szczepienia z” polilaktydu (również polimeryzacja anionowa) stwierdzono, że stosunek przyłączonych łańcuchów poli(tlenku etylenu) do grup epoksydowych (z gamma-epoksypropylo-trimetoksy-silanu) wynosi 0,15. Wykazano ponadto, że efektywność wykorzystania centrów aktywnych (wprowadzonych przez przyłączenie żyjących makrocząsteczek poli(tlenku etylenu)) w inicjowaniu polimeryzacji L-laktydu wynosi 87%. We współpracy z zespołem dr Małgorzaty Lewandowskiej-Szumieł z Akademii Medycznej w Warszawie wykazano, że porowate rusztowania poliestrowe zawierające modyfikowaną nanokrzemionkę ulegają biodestrukcji przy jednoczesnym zastępowaniu materiału matrycy poliestrowej przez ekstracellularną matrycę kolagenową.

We współpracy z zespołem prof. S.Penczka przeprowadzono badania dotyczące otrzymywania rusztowań do hodowli komórkowych z materiałów poliestrowych zawierających cząstki węgla wapnia. W zespole prof. S.Penczka zostały otrzymane nanocząstki węgla wapnia i ich agregaty o kontrolowanej strukturze. Cząstki te zawierają w warstwie powierzchniowej makrocząsteczkii podwójnie hydrofilowych, jonowo-niejonowych kopolimerów blokowych. Przeprowadzono badania zależności właściwości mechanicznych oraz zwilżalności poliestrowych rusztowań do hodowli komórkowych od zawartości nanocząstek węgla wapnia. We współpracy z zespołem dr Małgorzaty Lewandowskiej-Szumieł z Akademii Medycznej w Warszawie rozpoczęto badania oddziaływań osteoblastów z powierzchnią kopolimerów L-laktyd/glikolid zawierających jako wypełniacz cząsteczki węgla wapnia. Stwierdzono, że w porowatych rusztowaniach z tych materiałów umieszczonych w odpowiedniej pożywce osteoblasty podejmują aktywność biologiczną.

25. 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.

Otrzymane zostały związki tris(dimetylowinylosililo)metylowe (V_{Si}) ze szczepionym polimerem polistyrenem. Układ ten łączy właściwości klasycznych nośników polistyrenowych i dendrytycznych. Dodatkowa funkcjonalizacja układów „trisiłowych” w zewnętrznej części cząsteczek zapewnia wykorzystanie otrzymanego materiału jako nośnika dla katalizatorów i pozwala na łatwe osadzanie platyny na tym nośniku. Wykonane zostały badania porównawcze [z handlowo dostępnymi heteroorganicznymi katalizatorami platynowymi (Pt/charcoal, Pt/C_{act} i Pt/Al₂O₃) jak również z homogenicznym katalizatorem Karstedta] dotyczące wpływu immobilizacji dendronu V_{Si} w polistyrenie, oraz zmian temperatury, na efektywność katalizatora. Badany katalizator jest też trwały – jego roztwór w toluenie przechowywany w niskiej temperaturze wykazywał zwykłą aktywność nawet po kilku miesiącach. Otrzymane wyniki badań były powtarzalne. Nowy katalizator może stanowić alternatywę dla heterogenicznych katalizatorów Pt(0), jak również dla katalizatora Karstedta.

Żele krzemionkowe zawierające grupy poli(2-dimetyloaminoetylo)metakrylanowe otrzymane metodą zol-żel poddano modyfikacji przez czwartorzędowanie bromkiem oktyloamoniowym. Zbadano strukturę żelu przed i po modyfikacji metodami analizy elementarnej, TGA, porozymetrii i skaningowej mikroskopii elektronowej.

Wykonano badania metodą dynamicznego rozpraszania światła blokowego kopolimeru amfifilowego złożonego z bloków polidimetylosiloksanowego i polimetakrylanowego zawierającego czwartorzędowe funkcje amoniowe w grupach estrowych. Zaobserwowano powstawanie agregatów tych polimerów w wodzie.

Badania modyfikacji powierzchni metalicznego krzemu kontynuowane prowadzono w celu generowania zróżnicowanych strukturalnie mezogenów. Otrzymano, w wyniku wieloetapowych syntez, dwa mezogeny lateralne (z poprzecznie usytuowanymi giętkimi łącznikami) różniące się długością łącznika. Były to łączniki o pięciu i jedenastu atomach węgla w cząsteczce, zakończone ugrupowaniem alkenowym. W odróżnieniu od terminalnych mezogenów (łącznik usytuowany na końcu mezogenu) takie cząstki po związaniu z powierzchnią krzemu generują homogeniczne (a nie homeotropowe) ułożenie rętowych struktur ciekłokrystalicznych. Mezogeny zostały związane z modyfikowaną wiązaniami Si-H powierzchnią drogą inicjowanego termicznie hydrosililowania. Otrzymanie mono-warstw ciekłokrystalicznych zostało potwierdzone badaniami ich grubości metodą elipsometryczną a także w mikroskopii sił atomowych oraz pomiarami kątów zwilżania. Badania aplikacyjne nad wykorzystaniem w technice światłowodowej są prowadzone w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Otrzymano polimery siloksanowe o różnej topologii: liniowe, o budowie gwiazdy 4-ramiennej, hiperrozgałęzione i usieciowane i o różnym rozkładzie grup funkcyjnych (równomierny lub gradientowy, o zwiększonej gęstości grup funkcyjnych w zewnętrznej części cząsteczki). Grupy funkcyjne były grupami zdolnymi do wiązania metali przejściowych, w celu wykorzystania tych polimerów jako nośniki katalizatorów reakcji organicznych. Zastosowane grupy funkcyjne to: winylowa, tiosiarczkowa i fosfinowa. Na polimerach osadzano rod (w postaci karbonylku) i testowano tak otrzymane układy katalityczne pod kątem aktywności i selektywności w reakcji hydrosililowania. Układy z ligandami tiosiarczkowymi były najmniej aktywne, natomiast układy z ligandami fosfinowymi były najaktywniejsze i najtrwalsze, ponadto wykazywały specyficzną chemoselektywność hydrosililowania.

26. Grant MNiSzW 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.

Opracowano metodę dwuetapowej syntezy mikrosfer o budowie jądro-powłoka (o powłoce hydrofilowej zbudowanej z segmentów poliglicydolu). Przeprowadzono serię syntez mikrosfer, w których zmieniano okres czasu (licząc od początku syntezy), po którym dozowano makromonomer. Oznaczono liczbowo i wagowo średnie średnice za pomocą SEM, które były w zakresie 470-565 nm oraz współczynnik dyspersji, który był mniejszy niż 1,004. Na podstawie badań właściwości elektrokinetycznych otrzymanych materiałów wykazano, że powierzchnia mikrosfer jest spęczniona dzięki obecności łańcuchów poliglicydolu oraz oszacowana grubość warstwy wynosi 30-50 nm, zależnie od stężenia użytego makromonomeru. Przeprowadzono badania zależności adsorpcji białek

modelowych z powierzchnią mikrosfer od powierzchniowego stężenia poliglicydotu. Stwierdzono obniżenie powierzchniowego stężenia białka w zależności od powierzchniowego stężenia poliglicydotu. W wypadku powierzchni mikrosfer z użyciem najniższego stężenia makromonomeru poliglicydotu adsorpcja białek o różnej masie molowej była największa.

27. Grant promotorski MNiSzW 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.

Otrzymano nowe siloksanowe kopolimery gradientowe. Zbadano ich własności termiczne i mechaniczne oraz scharakteryzowano różnice w tych własnościach w porównaniu z homopolimerami oraz kopolimerami blokowymi.

Metodą kopolimeryzacji anionowej z otwarciem pierścienia cyklotrisiloksanów otrzymano kopolimery siloksanowych o kontrolowanym gradientowym rozkładzie grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha oraz zbadano ich podstawowe własności fizyczne. Do syntezy wykorzystano monomery o dużym znaczeniu technologicznym: 2,4,6-tris(3,3,3-trifluoropropyl)-2,4,6-trimetylocyklotrisiloksan (F_3) i oktylopentametylocyklotrisiloksan (D_2D^{Oct}). Zbadano kinetykę równoczesnej kopolimeryzacji tych monomerów z heksametylocyklotrisiloksanem (D_3) w celu wyznaczenia współczynników reaktywności różnych monomerów i składu łańcucha kopolimeru. Kopolimery scharakteryzowano GPC, 1H , ^{29}Si NMR oraz DSC. Rozkład grup funkcyjnych wzdłuż łańcucha badano przy pomocy symulacji komputerowej. Wykonano także modyfikacje gradientowych kopolimerów winylo-metylowych za pomocą dodecyliolu, w celu otrzymania kopolimerów o potencjalnym zastosowaniu jako kompatybilizatorów mieszanek poliolefin z polisiloksanami. Przeprowadzone zostały badania fizykochemiczne, które ukazały ciekawe właściwości tej grupy polimerów. Badania termiczne i morfologiczne, dynamiczne badania mechaniczne (DMA) i pomiary rozpraszania rentgenowskiego (SAXS) kopolimerów D-F 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.

28. Grant MNiSzW 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.

Projekt dotyczy otrzymania nowych, chemo- i termoodpornych polimerowych materiałów barierowych o zwiększonej przepuszczalności, spowodowanej obecnością rozbudowanych sterycznie grup karbosilanowych – pochodnych grupy tris(trimetylosililo)metylowej („trisił”, „ T_{Si} ”). Zakres prac obejmuje badania na układach modelowych [kopolimery liniowe o różnej kompozycji łańcucha (statystyczne, blokowe, gradientowe, regularne) i rozgałęzione] oraz określenie korelacji struktura - własności fizykochemiczne modyfikowanych polimerów, szczególnie wpływ budowy grup „ T_{Si} ” i ich usytuowania wobec łańcucha polisiloksanowego (grupy końcowe, grupy boczne).

W roku 2008 przeprowadzono modyfikację liniowych polimerów siloksanowych podstawnikami o dużej zawadzie przestrzennej oraz modyfikację analogicznych polimerów siloksanowych w układzie mieszanym - podstawnikami o dużej zawadzie przestrzennej oraz podstawnikami glicydoksypropylowymi. Przeanalizowano wpływ obecności wyżej wymienionych podstawników bocznych, oraz ich rozmieszczenia wzdłuż łańcucha polimerowego, na zmianę własności fizycznych i chemicznych modyfikowanych polimerów.

Przeprowadzona została też synteza oligosiloksanów z rozbudowanymi sterycznie podstawnikami usytuowanymi na końcach łańcucha. Wykonana została analiza (metodą DSC) wpływu obecności grup T_{Si} na mobilność merów łańcucha dimetylosiloksanowego.

29. Grant promotorski MNiSzW nr N205 012834 pt.: „Synteza polimerów i materiałów krzemowych z bioaktywnymi grupami”

(Kierownik grantu: prof. dr Julian Chojnowski)

Grant realizowany od 8 kwietnia 2008 do 9 czerwca 2010 r.

Przeprowadzono syntezy szeregu nowych kopolimerów siloksanowych zawierających biobójcze grupy amoniowe podwieszane do łańcucha polimeru. Między innymi polisiloksan z grupami terbutyloamoniowymi. Polimery te zostały poddane testom antybakteryjnym w wyspecjalizowanym laboratorium mikrobiologii w Gdańskiej Akademii Medycznej. Otrzymano usieciowane kopolimery blokowe polidimetylosiloksanu i polisiloksanu zawierającego biobójcze grupy amoniowe. Z tych kopolimerów otrzymany został elastomer silikonowy. Próbkę tego elastomeru zostały poddane badaniom powierzchni metodą kąta zwilżania oraz wysłane do badań metodą spektroskopii XPS do laboratorium w Uniwersytecie Paris 7 w Paryżu. Wykonano także badania własności mechanicznych tych polimerów.

30. Grant MNiSzW nr N204 131435 pt.: „Enzymy immobilizowane na nośnikach polisiloksanowych”

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

Grant realizowany od 20 sierpnia 2008 do 19 sierpnia 2011 r.

Przeprowadzono syntezy funkcyjnych polisiloksanów stosowanych jako nośniki oraz pierwsze próby immobilizacji związków modelowych na polisiloksanach metodą reakcji "click" cykloaddycji grup azydkowych do potrójnego wiązania CC, w celu doboru odpowiednich warunków reakcji. Reakcja jest planowana jako jedna z reakcji efektywnie wiążących enzym z polisiloksanami.

31. Grant MNiSzW nr N205 129935 pt.: „Modyfikacja powierzchni materiałów nieorganicznych celem nadania im własności adhezyjnych lub antyadhezyjnych dla drobnoustrojów”

(Kierownik grantu: dr inż. Witold Fortuniak)

Grant realizowany od 25 sierpnia 2008 do 24 sierpnia 2011 r.

Pierwszym z zadań realizacji tego projektu jest przygotowanie podłoża ceramicznych. Do badań wytypowano materiały otrzymywane z gliniek szamotowych o różnej gramaturze. Uformowane pastylki o grubości 0,5 mm i średnicy 10 mm wypalano w piecu muflowym w temperaturze 110 °C.

Wybór takiego materiału poddyktowany był możliwością w łatwy sposób, regulowaniem wielkością porowatości podłoża.

Powierzchnie otrzymanych pastylek analizowane są pod względem oceny porowatości, zawartości grup aktywnych a w szczególności grup hydroksylowych, niezbędnych do zakotwiczenia do nich polimerów modyfikujących.

32. Grant MNiSzW 3 T09A 13930 pt.: “Chemoselektywna fosfitylacja aminoalkoholi via trikoordynacyjne połączenia fosforu”

(Kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski)

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

Zgodnie z harmonogramem projektu badawczego kontynuowano badania, dotyczące chemoselektywnej fosfitylacji aminoalkoholi:

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

W przeprowadzonych przez nas badaniach stwierdziliśmy, że fosfitylacja tych układów za pomocą łatwo dostępnych połączeń P(III)-OAr np. fosforynu bis-O,O-(4-nitrofenylo) O-metylowego przebiega chemoselektywnie, tworząc fosforoestry a nie amidofosforyny. Otrzymane połączenia zostały scharakteryzowane między innymi przy pomocy ³¹P MRJ i CI. Dokonaliśmy również ważnej obserwacji, że reakcja amidofosforanów typu ROP(NR₂)₂ ze związkami zawierającymi pierwszorzędowe lub/i drugorzędowe grupy hydroksylowe w obecności 2,4-dinitrofenolu (pKa 4.11) jest nieselektywna. Obserwacja ta pozwoliła opracować nowe podejście do syntezy cyklicznych fosforanów.

33. Grant promotorski MNiSzW N204 2691 33 pt.: “Zastosowanie spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach biomolekuł”

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

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

W roku 2008 realizacja projektu koncentrowała się wokół zagadnień związanych ze stopniem jonizacji grupy fosforanowej w układach biologicznych, a mianowicie na znalezieniu korelacji pomiędzy stopniem jonizacji grupy fosforanowej a parametrami spektralnymi. Jako modele do badań wykorzystane zostały: O-fosfo-L-treonina oraz jej sole amonowe. Sole te różnią się stopniem jonizacji grupy fosforanowej. Ponadto wiązania wodorowe, w jakie jest zaangażowana grupa fosforanowa, w każdym z tych modeli są różne. W celu wyznaczenia parametrów strukturalnych (stopień jonizacji, wiązania wodorowe, układ przestrzenny) w badanych modelach wykorzystano techniki spektroskopii NMR w cieple stałym jak również obliczenia teoretyczne (GIAO). Zarówno dane eksperymentalne jak i obliczenia teoretyczne pokazują, że parametry ekranowania tensora przesunięcia chemicznego jądra ^{31}P są niezwykle czułe na stopień jonizacji grupy fosforanowej. Analiza pokazała, że znalezione ujemne wartości parametru κ są typowe dla grupy fosforanowej o stopniu jonizacji -2. W badaniach wykorzystane zostały również korelacje heterojądrowe ^1H - ^{31}P oraz ^1H - ^{13}C , które okazały się niezwykle użytecznym narzędziem w wyznaczeniu wartości izotropowych przesunięć chemicznych protonu w grupie fosforanowej o stopniu jonizacji -1. Do określenia topologii wiązań wodorowych wykorzystane zostały sekwencje CRAMPS oraz BABA. W przypadku wielocentrowych układów, zawierających jądro fosforu, wykorzystanie dwuwymiarowego eksperymentu ^{31}P - ^{31}P Proton Driven Spin Diffusion pozwoliło na oszacowanie odległości pomiędzy centrami fosforowymi, a tym samym dało informację o przestrzennym rozmieszczeniu grup fosforanowych. Charakterystyka wiązań wodorowych, stopnia jonizacji i rozmieszczenia przestrzennego, wyznaczona za pomocą opisanych technik, może okazać się nieoceniona w modelowaniu molekularnym i procedurach dokowania w przypadku układów biologicznych zawierających grupy fosforanowe.

34. Grant MNiSzW N204 131335 pt.: "Spektroskopia NMR w fazach nieizotropowych – rozwój metodologii, nowe zastosowania"

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

Grant realizowany od 20 sierpnia 2008 do 19 sierpnia 2011 r.

Prace realizowane w ramach grantu w 2008 roku dotyczyły opracowania metodologii przygotowania układów fosfolipidowych, które stanowią zorganizowany układ makromolekularny, w pewnym sensie zachowujący się jak dwuwymiarowa ciecz. W naszych wstępnych badaniach dokonaliśmy przekrojowej analizy zachowania się układów fosfolipidowych: DMPC, DMPG i ich mieszanin w różnym stosunku objętościowym, wykorzystując przy tym pomiary kalorymetryczne, mające na celu prześledzenie przemian fazowych fosfolipidów w funkcji temperatury. Otrzymane dwuwarstwy stanowią użyteczny model do eksperymentów w cieple stałym. Udało nam się również umieścić tripeptyd Tyr(D)AlaPhe w tym medium, które może pozwolić na określenie jego aktywnej konformacji, co jest istotne w kontekście dalszych oddziaływań tego indywidualium z receptorem. Uzyskane informacje są kluczowe z punktu widzenia aplikacji farmakologicznych analizowanych układów peptydowych i projektowania nowych syntetycznych leków, o składzie opartym na bazie produktów naturalnych.

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 dwumiesięcznym okresie aktywności projektu w 2008 r. opracowywano raporty końcowe oraz redagowano teksty publikacji, które były oparte o badania wykonane w CBMiM PAN w latach poprzednich. Ze strony CBMiM PAN liczba publikacji związanych z głównymi tematami w panelu WP2 "Polymer Characterization" opublikowanych w czasie trwania projektu wyniosła 9 oraz wygłoszono 4 referaty na zaproszenie. W panelu WP3 „Complex systems” – „Blends” 3 publikacje, w panelu WP3 "Complex systems"-“Composites” 6 publikacji oraz zaprezentowano 1 poster. W panelu WP6-“Innovative IM Processes” opublikowano 2 prace oraz wygłoszono 2 referaty na zaproszenie. W CBMiM APN wykonano 1 prace magisterską oraz 1 pracę doktorską związaną z programem

PIAM. Rozwinięto współpracę naukową z partnerami projektu, która trwa do chwili obecnej i zaowocowała również otworzeniem 1 wspólnego przewodu doktorskiego tzw. co-tutelle z Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Metiers w Paryżu.

Grant 6 Programu Ramowego; 036040-2; Sieć badawczo-szkoleniowa Marie Curie (RTN), *THREADMILL*; kontrakt MRTN-CT-2006 – 036040

THREAded Molecular wIres as supramoLecularly engineered muLtifunctional Materials - (*THREADMILL Polirotakسانی jako supramolekularne materiały wielofunkcyjne*)

Kierownik grantu: doc. dr hab. Adam Tracz

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

Kontynuowano badania polirotaksanów, w których rdzeń stanowił łańcuch polidifenylowinyleny (PDV) przewleczony przez pierścienie beta-cyklodekstryny (β -CD) (średnica 1,7 nm). Otrzymywano cienkie warstwy odparowywania kropli i metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika z roztworów wodnych oraz z roztworów w mieszaninie wody i alkoholu etylowego. Otrzymano kryształy płytkowe o niezwyklej symetrii w postaci wklęsłych ośmioboków o rozmiarach do kilkudziesięciu nm. Takie rozmiary umożliwiają już nanoszenie elektrod i inne badania właściwości polirotaksanów w stanie skondensowanym. Opracowano wstępny model mechanizmu agregacji prowadzącego do niezwykłego kształtu w/w płytkowych obiektów. Opracowano metodykę pomiarów i zestawiono stanowisko do badań przejść fazowych i reorganizacji molekuł w cienkich warstwach, metodą termooptyczną polegającą na badaniu zmian transmisji światła spolaryzowanego przechodzącego przez cienką warstwę. Podjęto próby wytwarzania cienkich warstw z polirotaksanów metodą *zone casting*. Otrzymano warstwy wykazujące dwójłomność optyczną.

6 Program Ramowy; 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.

Prowadzono badania dotyczące optymalizacji struktury poliestrowo-polieterowych kopolimerów blokowych ze względu na ich zastosowanie jako nanonośników (wielkości cząstek poniżej 100 nm) białek i innych cząsteczek sygnałowych. Cząsteczkami sygnałowymi są zarówno cząsteczki zawierające fluorofory dzięki, którym możliwa jest obserwacja wewnątrzkomórkowego transportu nanocząstek jak i cząsteczki aktywujące układ obronny organizmu, do którego wprowadzane są nanocząstki. Opracowano sposób wytwarzania nanocząstek w warunkach sterylnych i w sposób eliminujący z układu endotoksyny. We współpracy z partnerami z konsorcjum badawczego wykazano, że wytwarzane przez nas nanocząstki są nietoksyczne. Zbadano stabilność zawiesin nanocząstek w zależności od pH układu. Opracowano warunki wytwarzania nanocząstek (zawierających białka i cząsteczki sygnałowe), które zachowują trwałość koloidalną w czasie nie krótszym niż sześć tygodni. Opracowano sposób wytwarzania zawiesin nanocząstek, w których nie występują agregaty (o wymiarach przekraczających 200 nm). Przeprowadzono badania ruchliwości elektroforetycznej nanocząstek i opracowano metodę wykorzystania pomiarów ruchliwości elektroforetycznej nanocząstek do oceny zawartości w nich wybranych białek i adjuwantów (specjalnej grupy cząsteczek sygnałowych). Otrzymano (w porozumieniu z partnerami konsorcjum badawczego) układ nanocząstek do zastosowania jako modelowej szczepionki podawanej „do nosa”.

Foresight technologiczny w zakresie materiałów polimerowych,
koordynator w CBMiM PAN: A. Gałęski, realizowany do maja 2008

Pracownicy CBMiM PAN brali udział w 2008 r. w końcowych pracach dotyczących ostatecznych raportów z Foresightu. Pracownicy CBMiM PAN działali aktywnie w panelach M1-Tworzywa termoplastyczne, M4- Biopolimery, M5- Napełniacze, nanonapełniacze, materiały zbrojące, P1- Przetwórstwo tworzyw termoplastycznych, P4- Procesy łączenia, modyfikacji, wykończenia, W1- Wykorzystanie materiałów polimerowych w elektronice i W2-w medycynie. Uczestniczono w opracowywaniu map drogowych oraz scenariuszy w poszczególnych panelach. Opracowano i

wydano drukiem monografię pt. STAN I PERSPEKTYWY ROZWOJU MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH pod redakcją A. Gałęskiego, wyd. CBMiM PAN, str. 336, Łódź, 2008, zawierającą dziewięć opracowań monograficznych dotyczących wybranych materiałów polimerowych.

Grant EraNet Neuron – European research projects on neurodegenerative diseases of the CNS Projekt pt: „Protecting against neurodegeneration by somatic gene therapy” przyznany do realizacji w ramach programu EraNet – **umowa o realizację niepodpisana** (z funduszy 7 Programu Unii Europejskiej).

Tytuł zadania “Silencing the CDK4 and CDK6 genes through RNA interference”

(Kierownik projektu prof. Thomas Arendt, kierownik zadania: prof. dr hab. Barbara Nawrot)

Grant przyznany we wrześniu 2008 r. Realizacja przewidziana na 3 lata.

Celem projektu jest opracowanie terapeutycznej strategii do hamowania rozwoju choroby Alzheimera poprzez ochronę neuronów przed wejściem na drogę cyklu komórkowego. W celu znalezienia miejsc dostępnych w mRNA obu białek CDK4 i CDK6 dla cząsteczek siRNA wykonano analizę struktury II-rzędowej tego mRNA w oparciu o struktury generowane programem MFOLD i wybrano po trzy sekwencje siRNA dla każdego z genów. Dla opracowania systemu do analizy aktywności siRNA i oceny cyklu komórkowego komórek poddanych działaniu inhibitorów przeprowadzono badania nad wykorzystaniem peptydów jako efektywnych nośników kwasów nukleinowych do komórek neuronalnych. Dwa peptydy: cytowany w literaturze peptyd Tet1 (12 aa) HLNILSTLWKYR oraz oryginalnie zaprojektowany peptyd TBEV-FP (14 aa) SDRGWGNHCGLFGK homologiczny do sekwencji peptydu fuzyjnego wirusa odkleszczowego zapalenia opon mózgowych, po wyznakowaniu resztą fluoresceiny zostały podane do komórek HeLa i SH-SY5Y. Preparaty komórkowe analizowano pod mikroskopem fluorescencyjnym (prof. J. Maszewski, UŁ). Zaobserwowano, że peptyd Tet1 bardzo dobrze wnikał do obydwu typów komórek w preparatach z peptydem użytym w niskim stężeniu (1 μ M). Wnikanie peptydu TBEV-FP było nieco gorsze, gdyż fluorescencja widoczna była w preparatach z peptydem użytym w stężeniu 10 i 50 μ M. Nie zaobserwowano komórkowo-specyficznego wnikania peptydów. (dr M. Sierant.)

POLONIUM 2008 – Program współpracy naukowej i naukowo-technicznej między Polską a Francją.

Układy mikrosfer polimerowych zawierających poliglicydol do wytwarzania kryształów fonicznych do zastosowań w diagnostyce medycznej

Projekt realizowany od 1 stycznia 2008 do 31 grudnia 2009 r.- kierownik: dr T. Basińska

Otrzymano trzy serie mikrosfer polistyrenowych z warstwą powierzchniową wzbogaconą w poliglicydol (mikrosfery zróżnicowane ze względu na wielkość średnic i udział poliglicydolu w warstwie powierzchniowej). Zoptymalizowano sposób osadzania mikrosfer na powierzchni miki w celu uzyskania kryształów fonicznych. Zbadano ich właściwości optyczne. Określono w jaki sposób zmieniają się one pod wpływem adsorpcji wody. Porównano właściwości optyczne kryształów fonicznych wytwarzanych z mikrosfer polistyrenowych z warstwą powierzchniową wzbogaconą w poliglicydol z właściwościami kryształów fonicznych otrzymywanych z mikrosfer modyfikowanych przez przyłączenie albuminy.

Stosując jako templat mikrosfery polistyrenowe z warstwą powierzchniową wzbogaconą w poliglicydol wytworzono negatywowy układ foniczny z usieciowanego poli(kwasu akrylowego).

Koordynacja i działalność w ramach sieci naukowej „Nowe zastosowania spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w chemii, biologii, farmacji i medycynie” – koordynator CBMiM PAN, prof. dr hab. M. Potrzebowski.

W skład sieci wchodzi następujące placówki naukowe:

- Instytut Chemii Bioorganicznej PAN,
- Instytut Chemii Organicznej PAN,
- Instytut Chemii Fizycznej PAN,
- Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
- Szkoła Zaawansowanych Technologii Chemicznych i Materiałowych Politechniki Warszawskiej,
- Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej,
- Instytut Biochemii i Biofizyki PAN,
- Narodowy Instytut Leków,
- Instytut „Pomnik-Centrum Zdrowia Dziecka”.

W ramach sieci, oprócz działalności koordynacyjnej, w ramach zadania „Analiza tkanek nowotworowych technikami dwuwymiarowymi i metodą wysokorozdzielczej spektroskopii NMR” (PŁ–CBMiM.) podjęte zostały prace mające na celu opracowanie metodologii i warunków pomiarowych odpowiednich do badania materiału biologicznego. Jako układy modelowe wykorzystane zostały próbki tkanek nowotworowych raka piersi. Materiał badawczy został dostarczony przez zespół prof. R. Kordka z Zakładu Patologii Katedry Onkologii Uniwersytetu Medycznego w Łodzi. W ramach wstępnych badań przeprowadzono pomiary 1H HR-MAS (High Resolution – Magic Angle Spinning) ok. 70 dostarczonych próbek. Przeprowadzone zostały również pomiary z wykorzystaniem techniki MAS dla jądra 31P.

W dalszym etapie podjęto prace mające na celu przygotowanie i optymalizację warunków pomiarowych dla eksperymentów dwuwymiarowych 1H BABA (Back-To-Back) oraz 1H 2D-PASS. Wstępne pomiary wykonano na modelowych układach syntetycznych błon fosfolipidowych. Opracowana metodologia zostanie wykorzystana w badaniach guzów nowotworowych i określenia korelacji pomiędzy zmianą struktury molekularnej a stanem chorobowym.

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. Kiełbasiński, prof. dr hab. M. Potrzebowski)

Fragment kierowany przez P. Kiełbasińskiego (*Zadanie badawcze Nr 16*)

W ramach współpracy zespołów doc. P. Kiełbasińskiego z CBMiM PAN w Łodzi i doc. R. Ostaszewskiego z IChO PAN w Warszawie wykonane zostały dwa planowane zadania.

1. Zbadano możliwości zastosowania różnych biokatalizatorów do selektywnego monoacylowania 1,n-alkanodioli. Stwierdzono, że najlepsze wyniki osiąga się stosując surowe proszki acetonowe z organów zwierzęcych. Dla przykładu, w reakcji katalizowanego proszkiem acetonowym z wątroby wołowej acetylowania przy użyciu octanu izopropenylu 1,8-oktandiolu uzyskano nadmiar monoacetylowania wynoszący 97 przy konwersji rzędu 75%. Wynik ten znacznie przewyższa rezultaty uzyskane przy zastosowaniu szeregu czystych komercyjnie dostępnych enzymów. Zaletą stosowania proszków acetonowych jako biokatalizatorów w tej reakcji jest ich łatwa dostępność i bardzo niska cena. Wyniki były prezentowane w postaci posteru na MKNOL-VI oraz są przedmiotem publikacji wysłanej do druku w J. Mol. Catal. B – Enzymatic (realizacja ze strony CBMiM: P. Kiełbasiński)

2. Zsyntetyzowano 8 różnie podstawionych P-chiralnych N-acylo fosfonoamidów i zbadano możliwość zastosowania szeregu surowych proszków acetonowych z organów zwierzęcych do ich enancjoselektywnej hydrolizy. Proszki te okazały się jednak nieaktywne. W następnym etapie przeprowadzono skryning 21 handlowo dostępnych hydrolaz pod kątem ich zdolności do enancjoselektywnego hydrolizowania wiązania N-C(O) w tych samych substratach w warunkach kinetycznego rozdziału. Okazało się, że aktywność hydrolityczną wykazywały tylko dwa enzymy, a mianowicie lipazy z *Mucor miehei* i z *Candida cylindracea*. Co więcej, akceptowały one wyłącznie dwa substraty - zawierające grupę etoksyłową związaną z atomem fosforu oraz grupy chloroacetylową bądź dihydrocynamoidową związane z atomem azotu. Chociaż nadmiary enancjomeryczne produktów otrzymanych w wyniku powyższych procesów kinetycznego rozdziału były bardzo niskie (<10%), warto podkreślić, że były to pierwsze przypadki hydrolizy enzymatycznej N-acylo fosfonamidów. Wyniki zostały zaprezentowane w formie posteru na MKNOL-VI (realizacja ze strony CBMiM: M. Kwiatkowska, P. Kiełbasiński)

Fragment kierowany przez M. Mikołajczyka (*Zadanie badawcze Nr 17*)

Przeprowadzono badania reaktywności anionu tridentnego utworzonego z 3-metylosililocyklopentenonu (analogu wcześniej zbadanego anionu z 3-fosforylometylocyklopentenonu) w reakcjach olefinowania i alkilowania. W związku z tym podjęto próbę otrzymania nieopisanego wcześniej silanu. Wybraną metodą była addycja odczynnika Grignarda otrzymanego z chlorometylotrimetylosilanu do 2-sulfinylocyklopentenonu. Powstały addukt powinien był po eliminacji kwasu sulfenowego dać pożądaną 3-sililometylocyklopentenon. Okazało się jednak, że w tych warunkach następuje również eliminacja grupy trimetylosililowej i jedynym produktem był 3-metylocyklopentenon. Stwierdzono ogólny charakter odkrytej reakcji przeprowadzając addycje anionów otrzymanych z sililofosfonianu, bissilanu i sililooctanu etylu. W każdym przypadku otrzymano cyklopentenony pozbawione grupy sililowej. Mono-3-sililocyklopentenon ulegał jednak rozkładowi, prawdopodobnie na skutek wtórnej reakcji z obecnym w mieszaninie reakcyjnej fenylotiosulfonianem

Fragment kierowany przez J. Drabowicza (*Zadania badawcze Nr 14 i 15*)

Kontynuowano badania nad reakcją odczynników magnezoorganicznych generowanych ze sterycznie zatłoczonych halogenków arylowych, z diastereomerami 1,2-izopropylideno-3,5-sulfinylo- α -D-furanozy.

Fragment kierowany przez M. Potrzebowski (Zadanie badawcze Nr 18)

W ramach realizacji zadań zawartych w programie Sieci Syntezy Organicznej zajmowaliśmy się problematyką tworzenia chiralnych kryształów i czynników wpływających na ten proces. Przedmiotem naszych badań były związki z grupy diazakoronandów 1 i 2. W celu wyjaśnienia procesów decydujących o właściwościach stereochemicznych tworzonych kryształów podjęte zostały badania dynamiki badanych układów.

Na podstawie temperaturowych pomiarów VT 1H NMR stwierdzono, że obecność wody w środowisku ma duży wpływ na charakterystykę dynamiczną badanych związków. Do określenia właściwości dynamicznych wykorzystane zostały pomiary NMR parametrów relaksacyjnych w zakresie temperatur 303–323 K. W dalszym etapie badań, korzystając z wyznaczonych wartości T1, T2 oraz NOE, obliczone zostały wartości czasów korelacji τ_c oraz ogólnych parametrów uporządkowania S2.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w przypadku cząsteczki 1 międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody i cząsteczkami badanego związku odgrywają istotną rolę w procesie krystalizacji i w konsekwencji uniemożliwiają tworzenie chiralnych kryształów. W celu potwierdzenia uzyskanych rezultatów, przeprowadzono szereg obliczeń metodami dynamiki molekularnej (MD). Uzyskane rezultaty w pełni potwierdziły tezę sformułowaną na podstawie pomiarów parametrów relaksacyjnych. Cząsteczka 1, w podwyższonej temperaturze, wykazuje większą dynamikę „wiszącego” pierścienia aromatycznego. Proces ten jest ściśle powiązany z reorganizacją między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Cząsteczki wody są czynnikiem ułatwiającym i wspomagającym proces nukleacji prowadzący w konsekwencji do tworzenia kryształów pseudo-racemicznych.

W przypadku związku 2, obecność wody w środowisku krystalizacji nie wpływa na proces preorganizacji. Czynnikiem decydującym o kierunku procesu nukleacji są wyłącznie wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. W konsekwencji, związek 2 może tworzyć kryształy o właściwościach chiralnych.

Działalność w ramach sieci naukowej „**Chemia bioorganiczna i biologia strukturalna**”-koordynator – prof. W. Markiewicz, IChB PAN. Sieć nie uzyskała dofinansowania w 2008 r.

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

W ramach projektu mającego na celu modyfikację wiązań internukleotydowych w analogach dinukleotydów o P-stereozdefiniowanym sensie chiralności badano reakcję S-alkilowania anionów dinukleozydo-3',5'-tiofosforanowych, które następnie, bez wyodrębniania S-tioleostru, poddawano procesowi solwolizy po aktywacji funkcji tiolowej za pomocą LiCl/DBU. Reakcja solwolizy metanolem w chlorku metylenu dała z wydajnością >90% produkt, którego strukturę potwierdzono techniką 31P NMR i FAB MS. Podobny wynik uzyskano stosując jako nukleofil 3'-O-iPA-tymidynę oraz oktanol-1, w acetonitrylu lub pirydynie jako rozpuszczalniku.

Opracowano optymalne warunki dla przyłączenia akrylonitrylu do internukleotydowego wiązania H-fosfonianowego. Za najbardziej wydajny należy uznać proces prowadzony na fazie stałej (kolumnienka wypełniona KOH/Al2O3), do której wprowadzane są kolejno akrylonitryl oraz roztwór dinukleozydo-H-fosfonianu w THF. Stwierdzono, że obok pożądanego przyłączenia akrylonitrylu do internukleotydowej funkcji H-fosfonianowej, o ile zasady nie były chronione w pozycji N3, ulegają one także β -cyjanoetylacji. Jakkolwiek możliwe jest chromatograficzne oddzielenie pożądanego produktu od pochodnych mono- i di-N3- β -cyjanoetylowanych, za celowe i bardziej ekonomiczne należy uznać podejście z zastosowaniem dinukleozydo-H-fosfonianów zawierających wszelkie możliwe grupy protekcyjne.

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

Ze względu na dużą ilość prób wyhodowania kryształów dla kilku wybranych oligonukleotydów (wcześniejsze prace prowadzone w latach 2003-2007 w laboratoriach prof. E. Westhofa, Strasbourg; prof. G. Bujacza, Łódź; prof. M. Egli, Vanderbilt University; oraz w ramach niniejszego programu), które zakończyły się niepowodzeniem, zadanie 10 należy uznać za niemożliwe do zrealizowania. W związku z tym nie planuje się wykonywania dalszych syntez. Dotychczas nastawione doświadczenia

krystalizacyjne będą kontynuowane, aczkolwiek należy uznać, że szanse na powodzenie są raczej nikłe.

Podjęto próbę krystalizacji DNA-zymu: 5'GTCTCCTA GGCTAGCTACAACGA TTGTGACC GAAA ggt caca g tagg agac (duże litery oznaczają fragmenty sekwencji DNA, a małe oznaczają nukleozydy 2'OMe) w celu określenia jego struktury metodami analizy strukturalnej. Poszukiwanie warunków krystalizacji DNA-zymu prowadzono metodą wiszącej kropli i realizowano próby dla różnych stężeń DNA-zymu: od 0.35mM, do 9mM. Warunki krystalizacyjne optymalizowano posilkując się badaniami DSC, zrealizowanymi w PŁ przez dr S. Kuberskiego, oraz otrzymanymi danymi synchrotronowymi z wykonanych wcześniej eksperymentów dyfrakcyjnych. Na podstawie danych synchrotronowych z lipca 2008r. okazało się, że w warunkach krystalizacyjnych: 9mM DNA-zym, 3.4M 1,6-heksanodiol, 100mM TRIS pH8.5, 200mM MgCl₂ oraz 5mM DNA-zym, 20% 1,4-butanodiol, 100mM MES pH6, 200mM Li₂SO₄ (do 1M Li₂SO₄ w rezerwarze) powstały kryształy organiczne, które jednak nie rozpraszały należycie promieni Roentgena.

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

We wcześniejszych badaniach teoretycznych stwierdzono możliwość istnienia mostka wodnego spinającego atom tlenu grupy karbonylowej (w pozycji 2 uracylu i cytozyny w niciach RNA) i atom siarki w internukleotydowym wiązaniu tiofosforanowym o konfiguracji RP. Mostek taki wymaga, aby ładunek ujemny internukleotydowej grupy tiofosforanowej był w przeważającej części zlokalizowany na atomie siarki. Aby określić zmianę dystrybucji ładunku w niemostkowych atomach grupy internukleotydowej podjęto syntezę oligonukleotydu [All-RP-PS]-d(AGAA*GGG) z grupą selenofosforanową zawierającą magnetycznie czynny izotop ⁷⁷Se w pozycji zaznaczonej gwiazdką *. Zsyntezowano 2-selena-1,3,2- oksatiafosforanową pochodną deoksyadenozyny, zgodnie z wcześniej opublikowaną metodologią (P. Guga, A. Maciaszek, W. J. Stec, Organic Letters, 7, 3901-3904 (2005)). Zsyntezowany oligomer z włączonym nukleotydem selenofosforanowym znakowanym selenem-⁷⁷ (99 OD) wykorzystano do pomiaru stałych sprzężenia ³¹P-⁷⁷Se w pojedynczych niciach i w kompleksie z matrycą 2'-OMe-RNA komplementarną wg schematu wiązań Hoogsteena. Zaobserwowano zmniejszenie się stałej sprzężenia ³¹P-⁷⁷Se z 781 Hz do 758 Hz, co wskazuje, że po utworzeniu dupleksu ma miejsce większe skoncentrowanie się ładunku ujemnego na atomie selenu w porównaniu do dystrybucji ładunku w pojedynczej nici. Wyniki te są zgodne z przyjętym modelem oddziaływań stabilizujących dupleks równoległy.

Zadanie 12. Katalityczne kwasy nukleinowe oraz ich analogi jako narzędzia molekularne w biologii i biotechnologii oraz potencjalne terapeutyki w medycynie. (prof. dr hab. J. Ciesiołka – ICHB PAN, Poznań, prof. dr hab. B. Nawrot – CBMiM PAN, Łódź; doc. dr. hab. Tadeusz Kuliński, IChB PAN, Poznań)

Szukając deoksyrybozymów 10-23 o zwiększonej efektywności inhibitorowej, przydatnych do badań komórkowych, wykonano modyfikacje domeny katalitycznej oraz ramion enzymu. Wszystkie DNAzemy skierowane na inhibicję genu białka BACE1 wywodzą się od DNAzymów 10-23 oznaczonych jako KW2 i KW4 wyselekcjonowanych jako najbardziej aktywne we wcześniejszych badaniach komórkowych. Każdy z enzymów został zsyntetyzowany w sześciu wersjach, z tym, że wszystkie wersje posiadały terminalne nukleozydy 2'-OMe (jako osłonę przed egzonukleazami). Wytworzono dwie serie enzymów: (i) KW2 i KW4 bez modyfikacji; (ii) z modyfikacjami tiofosforanowymi w pozycjach P1 i P8 (typ 1); (iii) z modyfikacjami tiofosforanowymi w pozycjach P1,7,8,14 i 15, a więc wszystkimi, które w poprzednich badaniach zwiększały aktywność katalityczną enzymu (typ 2); (iv) zawierające nukleozyd 2'-OMe w pozycji 2, 7, 8, 11, 14, 15 (według wcześniejszych doniesień literaturowych nie zmieniają aktywności katalitycznej enzymu) (typ 3); (v) połączone modyfikacje typu 1 i 3; (vi) połączone modyfikacje typu 2 i 3. Wykazano, że obecność pięciu wiązań tiofosforanowych w domenie katalitycznej 10-23 ponad dwukrotnie zwiększa aktywność katalityczną enzymów KW2(2) i KW4(2). Obecność samych grup 2'-OMe nieco obniża aktywność deoksyrybozymów KW2(3) i KW4(3) w porównaniu do DNAzymów niemodyfikowanych. Ponadto, wprowadzenie grup 2'-OMe do deoksyrybozymów zawierających wiązania tiofosforanowe również nieco obniża ich aktywność w porównaniu z DNAzymami posiadającymi wiązania tiofosforanowe. Badania te wskazują, że najlepszymi obiektami do badań komórkowych są deoksyrybozomy typu 2.

Zadanie 13. Opracowanie enzymatycznej metody syntezy oligonukleotydów tiofosforanowych w oparciu o P-chiralne alfa-tiotrifosforany nukleozydów. Wykonawcy: prof. dr hab. Ryszard W. Adamiak – ICHB PAN, Poznań; prof. dr hab. B. Nawrot – CBMiM PAN, Łódź

W celu uzyskania odpowiedzi na pytanie, dlaczego Natura wprowadziła (pozostawiła) tiofosforanowe wiązanie do bakteryjnego DNA w *Streptomyces lividans*, zsyntezowano 3 oligonukleotydy 30-nt, zawierające pojedyncze wiązanie tiofosforanowe w obrębie dimerów G-C, G-G, G-A i trzy oligonukleotydy komplementarne, zawierające pojedyncze wiązanie tiofosforanowe w obrębie

dimerów C-G, C-C i C-T. Oligonukleotydy były zaprojektowane w ten sposób, aby można było z nich utworzyć dwuniciowe DNA w kilku wariantach strukturalnych t.j. bez modyfikacji tiofosforanowej, z modyfikacją znajdującą się w jednej nici, lub z dwiema modyfikacjami w obu niciach DNA (naprzeciwko siebie lub w różnych pozycjach). Przeprowadzono reakcję z odpowiednio przygotowanym buforem TAE (po 8 godzinnej inkubacji w polu elektrycznym w aparacie do elektroforezy) oraz z 10 % H₂O₂. Po 12 h reakcji w 37 °C nie zaobserwowano degradacji dwuniciowego tiofosforanowego DNA w próbach inkubowanych w wodzie oraz w buforze TAE. Próbkę inkubowaną z H₂O₂ były zdegradowane. Podsumowując, nie udało się wykazać, że krótkie dwuniciowe PS-DNA ulegają podobnym przemianom w obecności buforu obecnego w trakcie elektroforezy żelowej, jakim ulega bakteryjne DNA z bakterii *Streptomyces lividans*. Zgodnie z oczekiwaniem, w obecności nadtlenu wodoru, PS-oligonukleotydy ulegały procesowi utlenienia i degradacji.

Kontynuowano badania nad opracowaniem metody enzymatycznej ligacji tiofosforanowych oligonukleotydów. Przeprowadzono ligację krótkich oligonukleotydów tiofosforanowych (6-merów) na matrycy 24-merowego RNA. W pierwszym etapie hybrydowano nici DNA:RNA w stosunku 4:1, następnie dodawano ligazy (Mightly ligation Mix, Takara) i ligowano w temperaturze 12 °C. Matrycę RNA usuwano za pomocą RNazyA. Reakcja ligacji, która miała na celu otrzymanie tiofosforanowego oligonukleotydu o długości 24-nt, była mało wydajna, chociaż można było zaobserwować na żelu poliakryloamidowym dłuższe produkty np. 12 i 18-merów. Związków tych nie udało się wyizolować i potwierdzić ich struktury techniką MALDI-TOF MS. W zmienionym podejściu zastosowano jako substraty oligonukleotydy 12-merowe. Produkt wyizolowano techniką RP-HPLC. Po potwierdzeniu struktury otrzymane oligonukleotydy zostaną wykorzystane do badań komórkowych (weryfikacja koncepcji wprowadzania oligonukleotydów siRNA za pomocą tiofosforanowych oligonukleotydów DNA).

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

Przeprowadzono badania termodynamicznej stabilności dupleksów siRNA modyfikowanych nukleozydami RNA i LNA zawierającymi resztę 2,6-diaminopuryny (DAP). Stwierdzono, że modyfikacja typu DAP-LNA bardzo podnosi stabilność dupleksu, ale obniża jego aktywność wyciszającą w stosunku do modelowego genu fuzyjnego BACE1/GFP w systemie podwójnej fluorescencji GFP/RFP w komórkach HeLa. Uzyskany wynik potwierdza, że modyfikacje typu LNA wpływają niekorzystnie na aktywność dupleksów, natomiast dupleksy zawierające DAP-RNA były podobnie stabilne jak ich LNA odpowiedniki, ale wykazywały do 7-razy zwiększone właściwości inhibitorowe.

Zadanie 15. Optymalizacja reagentów stosowanych w technologii interferencji RNA (Wykonawcy: prof. dr hab. Włodzimierz Krzyżosiak – ICHB PAN, Poznań; prof. dr hab. B. Nawrot – CBMiM PAN, Łódź)

Poszukując nowych modyfikacji polepszających właściwości wyciszające siRNA przeprowadzono badanie aktywności siRNA (skierowanego na gen białka BACE1) zawierającego w nici antysensowej reszty gemcytabiny. Przeprowadzono transfekcję siRNA do komórek HeLa i dokonano oceny aktywności poprzez analizę fluorescencji (test podwójnej fluorescencyjny). Pierwsze eksperymenty wykazały, że cząsteczki siRNA z wbudowaną gemcytabiną są bardziej toksyczne dla komórek HeLa niż siRNA niemodyfikowane (w stężeniu 5 nM zaobserwowano znaczne zmiany w poziomie ekspresji białka referencyjnego RFP). Wykazano jednocześnie, że niemodyfikowane dupleksy wykazują wyższą aktywność w stosunku do genu BACE1 niż dupleksy modyfikowane gemcytabiną, a aktywność cząsteczek modyfikowanych zmienia się w zależności od miejsca, w jakie została wprowadzona jednostka zmodyfikowana.

Zadanie 16. Zmiany w strukturze i funkcji rybosomu wywołane przez herbicydy [z zastosowaniem strategii antysensu]. (prof. dr hab. Tomasz Twardowski – ICHB PAN, Poznań; prof. dr hab. B. Nawrot – CBMiM PAN, Łódź)

Podjęto nowe zadanie dotyczące badań nad zmianami strukturalnymi zachodzącymi w rybosomie po podaniu roślinie herbicydów. Zmiany te będą badane metodami hybrydacji oligonukleotydów antysensowych do rybosomowego RNA. W tym celu zsyntezowano 12 grup oligonukleotydów antysensowych (11-16 nt), gdzie w każdej grupie dana sekwencja była zsyntezowana jako cząsteczka RNA, 2'-OMe-RNA, DNA i LNA oraz komplementarna matryca RNA, które oczyszczono metodą HPLC i wyznaczono standardowe parametry termodynamiczne dla procesu dysocjacji odpowiednich dupleksów. Wyselekcjonowane związki o najbardziej korzystnych parametrach termodynamicznych przekazano do badań biologicznych, które będą przeprowadzone w Zespole prof. T. Twardowskiego (ICHB PAN).

SPRAWOZDANIE
ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

Wymiana osobowa

Wymiana osobowa

W 2008 roku w CBMiM PAN przebywało 24 pracowników naukowych z zagranicy, a 108 pracowników Centrum przebywało za granicą. Pobyty i wyjazdy 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)
- programów ramowych Komisji Europejskiej

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 2008 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 28 prac.

SPIS

PUBLIKACJI, REFERATÓW, KOMUNIKATÓW

PRACE OPUBLIKOWANE I PRZESŁANE DO DRUKU

Spis publikacji wydrukowanych w 2008 r.:

(z prawej strony tytułu czasopisma podano **wartość IF'2007**)

Spis publikacji wydrukowanych w 2008 r.:

a. Monografie, syntezy, podręczniki:

1. P. Bałczewski, W. Kudelska, A. Bodzioch
1,3-Dithioles
Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor, Eds.; Elsevier, Oxford, vol. **4**, pp. 955-1090 (2008)
2. A. Skowrońska, K. Owsianik
Quinquevalent phosphorus acids
Organophosphorus Chem., **37**, 116-178 (2008)
3. J. Drabowicz, J. Lewkowski, W. Kudelska, A. Zając
Four-membered rings with two sulfur atom
Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, Ch. Stevens, Vol. Ed.; Elsevier, Amsterdam/Tokyo, vol. **2**, chapt. 2.18, 811-852 (2008)
4. Drabowicz, P. Kielbasiński, D. Krasowska, M. Mikołajczyk
Asymmetric synthesis of optically active sulfinic acid esters
Organosulfur Chemistry in Asymmetric Synthesis, T. Toru & C. Bolm, Eds.; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 31-54 (2008)
5. J. Drabowicz, J. Lewkowski, C. V. Stevens, D. Krasowska, R. Karpowicz
Product Class 14: Dialkylphosphinic Acids [R₂P(O)(OH)] and Derivatives
Science of Synthesis, Ed.: F. Mathey, Vol. 42, 633-678 Thieme (2009)
6. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk, A. Zając
Product Class 15: Alkylphosphonic Acids and Derivatives
Science of Synthesis, Ed.: F. Mathey, Vol. 42, 679-778 Thieme (2009)
7. S. Penczek, S. Słomkowski (Edytorzy)
(Bio)degradable Polymers from Renewable Resources
Macromol. Symp. **272**, 2008. Wiley-VCH, Weinheim
8. A. Duda, A. Kowalski
Thermodynamics and Kinetics of Ring-opening Polymerization
Handbook of Ring-Opening Polymerization, Chapter 1, Ph. Dubois, Ph. Degee, O. Coulembier, J.-M. Raquez, Eds., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, pp. 1-51
9. S. Penczek
Podstawy Chemii Makrocząsteczek i Polimerów
Fizyka Materiałów Polimerowych. Makrocząsteczki i ich Układy. Pod red. H. Galiny, Rozdz. 2, str. 75-114, Warszawa, WNT 2008
10. A. Duda, S. Szymański
Konformacja i konfiguracja makrocząsteczek
Fizyka Materiałów Polimerowych. Makrocząsteczki i ich Układy. Pod red. H. Galiny, Rozdz. 4, str. 75-114, Warszawa, WNT 2008
11. *Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych*, Redakcja monografii, CBMiM PAN, Łódź, 2008, red. A. Gałęski
12. J. Chojnowski
Polimery krzemooorganiczne: stan obecny, przyszłość, zagadnienia pokrewne
rozdział w: „Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych”, wyd. CBMiM PAN, red. A. Gałęski, Łódź 2008 (str. 13-56)

13. W. A. Stańczyk
Polimery Ciekłokrystaliczne
rozdział w: "Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych" (red. A. Gałęski) CBMiM PAN, Łódź 2008 (str. 57-88)
14. P. Kubisa
Polimery biodegradowalne
rozdział w „Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych”. Redaktor wydania A. Gałęski, CBMiM PAN, Łódź, 2008. Rozdział 4, str. 133-171
15. S. Penczek, J. Pretula, K. Kałużyński
Polimery z odnawialnych surowców
rozdział w „Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych”. Redaktor wydania A. Gałęski, CBMiM PAN, Łódź, 2008. Rozdział 5, str. 172-203
16. E. Piórkowska, A. Gałęski
Nanokompozyty polimerowe
rozdział w: Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych, red. A. Gałęski, wyd. CBMiM PAN, Łódź 2008 str. 208-235
17. J. K. Jeszka
Polimery przewodzące – stan wiedzy i perspektywy zastosowań
rozdział w: Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych, CBMiM PAN, Łódź 2008, red. A. Gałęski, str. 236-260
18. Z. Bartczak
Stan obecny, przyszłość, zagadnienia pokrewne: polimerowe materiały orientowane i „materiały superwytrzymałe”
rozdział w: Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych, red. A. Gałęski, CBMiM PAN, Łódź 2008, str. 261-294
19. S. Słomkowski
Zastosowania polimerów w medycynie
rozdział w: "Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych" (red. A. Gałęski) CBMiM PAN, Łódź 2008 (str. 296-323)
20. W. A. Stańczyk, A. Czech, W. Duczmał, T. Ganicz, M. Noskowska, A. Szelağ
High refraction index polysiloxanes via organometallic routes
rozdział w "Silicon based Polymers" , F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury (Eds.), Springer-Verlag. London, 2008, (p. 153-161), Springer, 2008
21. A. Kowalewska, B. Delczyk
Star-shape Poly(methylvinyl-co-dimethyl)siloxanes with Carbosilane Core – Synthesis and Application
rozdział w "Silicon Based Polymers", Advances in Synthesis and Supramolecular Organization, F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury (Eds.), Springer-Verlag. London, 2008, rozdział 1(8) (pp 99-118)
22. M. Cypryk
General Review on Polysiloxane Synthesis
rozdział "Silicon-Based Inorganic Polymers", ed. R. DeJaeger i M. Gleria, NOVA Science Publishers, New York 2008, Chapt. 1 (str. 1-59)
23. T. Basińska, S. Słomkowski
Antigen-antibody interactions detected by quasi-elastic light scattering and electrophoretic mobility measurements; a new concept for latex immunodiagnostic test
In *Colloidal particles in micro and nano-biotechnologies*; chapt. 4, (p. 95-115), A. Elaissari (ed.) (John Wiley and Sons, Inc.), (2008)
24. M. Cypryk, A. Józwiak
Four-membered Rings with Two Heteroatoms including Silicon to Lead
In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven and R. J. K. Taylor (eds.) Elsevier, Oxford 2008, Vol. 2, Chapt. 2.21, pp. 907-938

- b. Artykuły przeglądowe:** **IF'2007**
1. M. Mikołajczyk, W. H. Midura, A. M. M. Ewas, W. Perlikowska, M. Mikina, A. Jankowiak
Horner olefination reaction in organic sulfur chemistry and synthesis of natural and bioactive products
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **183**, 313-325 (2008) 0,669
 2. R. S. Glass, M. J. Berry, E. Block, H. T. Boakye, B. A. Carlson, J. Gailer, G. N. George, V. N. Gladyshev, D. L. Hatfield, N. E. Jacobsen, S. Johnson, C. Kahakachchi, R. Kamiński, S.A. Manley, H. Mix, I. J. Pickering, E. J. Prenner, K. Saira, A. Skowrońska, J. F. Tyson, P. C. Uden, Q. Wu, X.-M. Xu, R. Yamdagni, Y. Zhang
Insight into the chemical biology of selenium
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **183**, 924-930 (2008) 0,669
 3. B. Nawrot, K. Sipa
Mechanizm interferencji RNA i wykorzystanie RNAi dla celów terapeutycznych
Farmakologia w Psychiatrii i Neurologii, **1**, 7-18 (2008)
 4. S. Penczek, G. Moad
Glossary of terms related to kinetics, thermodynamics, and mechanisms of polymerization
Pure Appl. Chem., **80**, 2163–2193 (2008) 2,232
 5. M. J. Potrzebowski, A. Jeziorna, S. Kazmierski
NMR Studies of Chiral Organic Compounds in Non-Isotropic Phases
Concepts in Magnetic Resonance Part A, **32A**, 201–218 (2008) 0,812
- c. Artykuły naukowe:**
1. J. Ławecka, B. Bujnicki, J. Drabowicz, A. Rykowski
The first approach to optically active 2,2'-bipyridine alkyl sulfoxides
Tetrahedron Letters, **49**, 719-722 (2008) 2,615
 2. J. Drabowicz, A. Zając, P. Łyżwa, P. J. Stephens, J.-J. Pan, F. J. Devlin
Determination of the absolute configurations of isotopically chiral molecules using vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy: the isotopically chiral sulfoxide, perdeuteriophenyl phenyl sulfoxide
Tetrahedron: Asymmetry, **19**, 288-294 (2008) 2,634
 3. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Mikołajczyk, F. P. J. T. Rutjes
Nitrilase-catalysed hydrolysis of cyanomethyl p-tolyl sulfoxide: stereochemistry and mechanism
Tetrahedron: Asymmetry, **19**, 562-567 (2008) 2,634
 4. E. Diaz-Alvarez, P. Crochet, M. Zabłocka, C. Duhayon, V. Cadierno, J.-P. Majoral
Developing the Kharasch reaction in aqueous media: dinuclear groups 8 and 9 catalysts containing the bridging cage ligand tris(1,2-dimethylhydrazino)diphosphine
Eur. J. Inorg. Chem., 786-794 (2008) 2,597
 5. S. J. Czarnocki, K. Wojtasiewicz, A. P. Jóźwiak, J. K. Maurin, Z. Czarnocki, J. Drabowicz
Enantioselective synthesis of (+)-tyrargine and (+)-crispine
Tetrahedron, **64**, 3176-3182 (2008) 2,869
 6. A. G. Petrovic, P. L. Polavarapu, J. Drabowicz, P. Łyżwa, M. Mikołajczyk, W. Wieczorek, A. Balinska
Diastereomers of N-α-Phenylethyl-t-butylsulfonamide: Absolute Configurations and Predominant Conformation
J. Org. Chem., **73**, 3120-3129 (2008) 3,959

7. E. Robe, W. Perlikowska, C. Lemoine, L. Diab, S. Vincendeau, M. Mikołajczyk, J.-C. Daran, M. Gouygou
Diphosphine sulfides derived from 2,2'-biphosphole: novel chiral S, S ligands for palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2894-2898 (2008) 3,212
8. G. Mlostoń, M. Woźnicka, J. Drabowicz, A. Linden, H. Heimgartner
Addition reactions of sulfenyl and sulfinyl chlorides with 3-phenyl-1-azabicyclo [1, 1, 0] butane
Helv. Chim. Acta, **91**, 1419-1429 (2008) 1,515
9. M. Mikołajczyk, M. Cypryk, G. Krasieński
Quantum-chemical study of thiosulfinic acids and their anions
J. Mol. Struct. THEOCHEM., **863**, 105-110 (2008) 1,112
10. G. Mielniczak, A. Łopusiński
Oxidation of diethyl N-sulfinyl phosphoramidates
Heteroatom Chem., **19**, 562-567 (2008) 0,984
11. M. Rachwalski, M. Kwiatkowska, J. Drabowicz, M. Kłos, W. M. Wieczorek, M. Szyrej, L. Sieroń, P. Kielbasiński
Enzyme-promoted desymmetrization of bis(2-hydroxymethylphenyl) sulfoxide as a route to tridentate chiral catalysts
Tetrahedron: Asymmetry, **19**, 2096-2101 (2008) 2,634
12. J. Drabowicz, M. Kwiatkowska, P. Kielbasiński
The first effective procedure for a direct esterification and thiolysis of sulfinic acids
Synthesis, 3563-3564 (2008) 2,257
13. G. V. Oshovsky, A. Ouali, N. Xia, M. Zabłocka, R. T. Boere, C. Duhayon, M. Taillefer, J. P. Majoral
Thiazolyl phosphine ligands for copper-catalyzed arylation and vinylation of nucleophiles in organic and aqueous media
Organometallics, **27**, 5733-5736 (2008) 3,833
14. M.-A. Lacour, M. Zabłocka, C. Duhayon, J.-P. Majoral, M. Taillefer
Efficient phosphorus catalysts for the halogen-exchange (HALEX) reaction
Adv. Synth. Catal., **350**, 2677-2682 (2008) 4,977
15. B. Nawrot, K. Widera, M. Sobczak, M. Wójcik, W. J. Stec
Effect of Rp and Sp Phosphorothioate Substitution at the Scissile Site on the Cleavage Activity of Deoxyribozyme 10-23
Curr. Org. Chem., **12**(12), 1004-1009 (2008) 3,961
16. B. Knobloch, A. Okruszek, H. Sigel
Inosyl(3'→5')Inosine (Ipi-). Acid-Base and Metal Ion-Binding Properties of a Dinucleoside Monophosphate in Aqueous Solution
Inorg. Chem., **47**, 2641-2648 (2008) 4,123
17. K. Stec-Michalska, Ł. 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., **23**, 424-429 (2008) 1,673
18. B. Knobloch, B. Nawrot, A. Okruszek, R. K. O. Sigel
Discrimination in Metal Ion Binding to RNA Dinucleotides with a Non-Bridging Oxygen or Sulfur in the Phosphate Diester Link
Chem. Eur. J., **14**(10), 3100-3109 (2008) 5,330
19. L. A. Wozniak, M. Góra, Z. Kamiński, W. J. Stec
Activation of Methylphosphonates and Their Thio- and Seleno Congeners with 1,3,5-Triazinyl Morpholinium Salts. Selenono-Selenolo Isomerization
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **183**, 1076-1081 (2008) 0,669

20. B. Nawrot, B. Rębowska, O. Michalak, M. Bulkowski, D. Błaziak, P. Guga, W. J. Stec
1,3,2-Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of P-Chiral Stereodefined Analogues of Oligonucleotides and Biologically Relevant Nucleoside Polyphosphates
Pure Appl. Chem., **80**, 1859-1871 (2008) 2,232
21. A. Guranowski, A. M. Wojdyła, M. Pietrowska-Borek, P. Bieganowski, E. N. Khurs, M. J. Cliff, G. M. Blackburn, D. Błaziak, W. J. Stec
Fhit Proteins Can Also Recognize Substrates Other Than Dinucleoside Polyphosphates
FEBS Lett., **582**, 3152-3158 (2008) 3,263
22. M. Przybyło, T. Borowik, A. Okruszek, M. Langner
A method to evaluate a propidium iodide association with oligonucleotides and oligonucleotide-cationic lipid interactions
Curr Drug Discov Technol., **5**(2), 162-167 (2008)
23. B. Nawrot, N. Paul, B. Rebowska, W. J. Stec
Significance of Stereochemistry of 3'-Terminal Phosphorothioate-Modified Primer in DNA Polymerase-Mediated Chain Extension
Mol. Biotech., **40**(2), 119-126 (2008) 1,671
24. W. J. Stec, A. Maciaszek, P. Guga
Selenium-Derivatized Oligonucleotides
Phosphorus and Sulfur, **183**(4), 897-907 (2008) 0,669
25. M. Sierant, K. Kubiak, J. Kazmierczak-Baranska, A. Paduszynska, T. Kuwabara, M. Warashina, B. Nacmias, S. Sorbi, B. Nawrot
RNA Interference in Silencing of Genes of Alzheimer's Disease in Cellular and Rat Brain Models
Nucleic Acids Symposium Series, (52), 41-2 (2008)
26. D. Błaziak, A. Jagiełło, A. Pietkiewicz, P. Guga, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Ring-Opening Condensation: from Oligo(nucleoside phosphorothioate)s to P-chiral Analogues of Nucleoside Polyphosphates
Coll. Symp. Series Chemistry of Nucleic Acid Components, **10**, 124-132 (2008)
27. K. Kubiak, J. Kazmierczak-Barańska, E. Sochacka, R. Kierzek, M. Janicka, K. Brzuska, B. Nawrot
Modulation of Silencing Activity of siRNAs by Chemical Modifications
Coll. Symp. Series Chemistry of Nucleic Acid Components, **10**, 264-267 (2008)
28. K. Kulik, R. Kaczmarek, E. Radzikowska, D. Korczyński, W. J. Stec, J. Baraniak
Synthesis of N-Acyl Phosphoramidate Pronucleotides
Coll. Symp. Series Chemistry of Nucleic Acid Components, **10**, 386-388 (2008)
29. D. Błaziak, A. Jagiełło, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Nucleoside 5'-O-[α -phosphorothio- β -alkanephosphonate] Anhydrides
Coll. Symp. Series Chemistry of Nucleic Acid Components, **10**, 320-321 (2008)
30. S. Penczek, J. B. Pretula, K. Kaluzynski
Macromolecules Mimicking the Backbones of Nucleic and Teichoic Acids. Synthesis, some Properties and Applications
J. Fudan University (Natural Science), **46**, 557-558 (2007). (publikacja nie była zamieszczona w zeszlorocznym sprawozdaniu)
31. J. Pretula, K. Kaluzynski, B. Wisniewski, R. Szymanski, T. Loontjens, S. Penczek
Formation of Poly(ethylene phosphates) in Polycondensation of H₃PO₄ with Ethylene Glycol. Kinetic and mechanistic study
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **46**, 830-846 (2008) 3,529
32. G. Lapienis
Influence of some reaction parameters on the synthesis of the first generation of stars with arms composed of poly(oxyethylene glycol)
Polimery, **53**, 841-847 (2008) 1,376

33. S. Penczek, T. Biela, G. Lapienis, R. Szymański
Reaction of -OH Ended Oligomers with Bicyclic Core Composing Compounds: Formation of Highly Branched Star-Like Polymers
Polymer Prepr, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. **49**(1), 77-78 (2008)
34. G. Lapienis, B. Wiktorska
Polystyrene Star-shaped Polymers Containing Core Built from Diepoxides
J. Polym Sci., Part A: Polym. Chem., **46**, 3869-3875 (2008) 3,529
35. M. Florczak, A. Duda
Effect of the Configuration of the Active Center on Comonomer Reactivities: The Case of ϵ -Caprolactone/L,L-Lactide Copolymerization
Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 9088-9091 (2008) 10,031
36. W. Tomaszewski, A. Duda, M. Szadkowski, J. Libiszowski, D. Ciechanska
Poly(L-lactide) Nano- and Microfibers by Electrospinning: Influence of Poly(L-lactide) Molecular Weight
Macromol. Symp., **272**, 70-74 (2008)
37. T. Biedroń, P. Kubisa
Facile synthesis of new imidazolium ionic liquids containing hydroxymethyl substituent at 2-position of imidazolium ring.
Polish J. Chem., **82**, 1023-1035 (2008) 0,483
38. T. Biedroń, P. Kubisa
Imidazolium Ionic Liquids with Short Polyoxyethylene Chains
J. Polym Sci., Part A: Polym. Chem., **46**, 6961-6968 (2008) 3,529
39. M. Bednarek
Cationic oligomerization of α -hydroxy- γ -butyrolactone
Polimery, **53**, 377-383 (2008) 1,376
40. M. Baško, P. Kubisa
Mechanism of Propagation in the Cationic Polymerization of L,L-Lactide
J. Polym Sci., Part A, Polym. Chem., **46**, 7919-7923 (2008) 3,529
41. M. Basko, X.Li, I.Vankelecom, F. Du Prez
Multifunctional Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration and Pervaporation Applications Based on Segmented Polymer Networks
J. Phys. Chem. B **112**, 16539-16545 (2008) 4,086
42. R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, A. Hiltner, E. Baer
High pressure Crystallization of HDPE Droplets
Macromolecules, **41** 8086-8094 (2008) 4,411
43. E. Lezak, Z. Kulinski, R. Masirek, E. Piorkowska, M. Pracella, K. Gadzinowska
Mechanical and Thermal Properties of Green Polylactide Composites with Natural Fillers
Macromol. Biosci., **8**, 1190-1200 (2008) 2,831
44. J. Mohanraj, J. Morawiec, A. Pawlak, D.C. Barton, A. Galeski, I.M. Ward
Orientation of polyoxymethylene by rolling with side constraints
Polymer, **49**, 303-316 (2008) 3,065
45. A. Pawlak, A. Galeski
Cavitation during Tensile Deformation of Polypropylene
Macromolecules, **41**, 2839-2851 (2008) 4,411
46. J. Golebiewski, A. Rozanski, J. Dzwonkowski, A. Galeski
Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing
Eur. Polym. J., **44**, 270-286 (2008) 2,248

47. M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Galeski, P. Dubois
Poly lactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites
Polym. Degr. Stab., **93**, 925-931 (2008) 2,073
48. M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Pluta, L. Bonnaud, M. Alexandre, P. Dubois
Poly lactide (PLA)-CaSO₄ composites toughened with low molecular weight and polymeric ester-like plasticizers and related performances
Eur. Polym. J., **44**, 3842-3852 (2008) 2,248
49. 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, **9**, 143-148 (2008) 3,879
50. D.V. Anokhin, M. Rosenthal, T. Makowski, A. Tracz, W. Bras, K. Kvashnina, D.A. Ivanov, Lezak,
Comparative structural study of thin films of a columnar liquid crystal aligned by mechanical shearing and zone casting
Thin Solid Films, **517**, 982-985 (2008) 1,693
51. A. Tracz, S. Masirek, M. Kłos
Fabrication of Thin Oriented Organic Layers and Micropatterns by Zone Casting
Israel Journal of Chemistry, **47**, 401-408 (2007), wydrukowano w 2008 r. 0,372
52. A. M. Wróbel, I. Błaszczak-Łęzak, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, T. Aoki, J. Kulpiński
Hard and high-temperature-resistant silicon carbonitride coatings based on N-silyl substituted cyclodisilazane rings
J. Electrochem. Soc., **155**, K66-K76 (2008) 2,483
53. A. Kowalewska, J. Kupcik, J. Pola, W.A. Stańczyk
Laser Irradiation of Oligosiloxane Copolymer Thin Films Functionalized with Side Chain Bulky Carbosilane Moieties
Polymer, **49**, 857-866 (2008) 3,065
54. M. Handke, A. Kowalewska, W. Mozgawa
Spectroscopic study of ceramic precursors obtained by hydrolytic condensation of ethoxycyclotetrasiloxanes
J. Molec. Struct., **887**, 152-158 (2008) 1,486
55. M. Bednarek
Structures and potential applications of multihydroxyl branched polyethers obtained by cationic ring-opening polymerization involving activated monomer mechanism
e-Polymers, 2008, no **070** 0,917
56. A. Kowalewska, M. Handke, K. Różga-Wijas
New Highly Effective Route to Crystalline (CH₃SiO_{3/2})₈ Silsesquioxanes. Alkoxymethylcyclotetrasiloxanes - New Precursors for POSS
e-Polymers, 150 (2008) 0,917
57. J. Chrusciel, M. Fejdys, Z. Michalska, W. Fortuniak
Synthesis and characterization of new liquid, branched and random poly(methylhydrosiloxanes)
e-Polymers, 055 (2008) 0,917
58. B. Handke, W. Jastrzębski, W. Mozgawa, A. Kowalewska
Structural studies of crystalline octamethylsilsesquioxane (CH₃)₈Si₈O₁₂.
J. Molec. Struct., **887**, 159-164 (2008) 1,486
59. A. Kowalewska
Dendronized Polystyrene Supports for New Catalytic Systems
J. Organomet. Chem., **693**, 2193-2199 (2008) 2,168

60. K. Jasek, M. Pasternak, T. Ganicz, W.A. Stańczyk
Liquid crystal coating for SAW sensors
Eur. Phys. J. Spec. Top., **154**, 103-106 (2008) 0,00
61. K. Strzelec, P. Pospiech
Improvement of mechanical properties and electrical conductivity of polythiourethane modified epoxy coatings filled with aluminium powder
Prog. Org. Coatings, **63**, 133–138 (2008) 1,540
62. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata
Synthesis of Highly Branched Alkoxysiloxane- dimethylsiloxane Copolymers by Nonhydrolytic Dehydrocarbon Polycondensation Catalyzed by Tris(pentafluorophenyl)borane
Macromolecules, **41**, 7352-7358 (2008) 4,411
63. J. Chojnowski, W. Fortuniak, M. Scibiorek, K. Rozga-Wijas, A. Grzelka, U. Mizerska
3-chloropropyl functionalized dendrigraft polysiloxanes and dendritic polyelectrolytes
Macromolecules, **40** (26): 9339-9347 (2007) – nie było ujęte w sprawozdaniu za 2007 r. 4,411
64. S. Sosnowski
Selective Cleavage of Acetal Bonds in Copolymers with Polylactide Block
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **46**, 6978–6982 (2008) 3,529
65. T. Basińska, S. Słomkowski, S. Kaźmierski, M.M. Chehimi
Properties of poly(styrene/alpha-tert-butoxy-omega-vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres suspended in water. Effect of sodium chloride and temperature on particles diameters and electrophoretic mobility
Langmuir, **24**, 8465-8472 (2008) 4,009
66. B. Marciniak, K. Szubert, M. J. Potrzebowski, I. Kownacki, K. Łęszczak
Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of a Well-Defined Rhodium Siloxide Complex Immobilized on Silica
Angewandte Chemie, International Edition English, **47**, 541-544, (2008) 10,031
67. S. Olejniczak, J. Mięka-Pacholczyk, C. E. Hughes, M. J. Potrzebowski
¹⁵N and ¹³C high-resolution solid state NMR study of the polymorphic domain of L-enantiomer of N-Benzoyl-Phenylalanine
J. Phys. Chem., B, **112**, 1586-1593, (2008) 4,086
68. M. J. Potrzebowski, W. M. Potrzebowski, A. Jeziorna, W. Ciesielski, J. Gajda, G. D. Bujacz, M. Chruszcz, W. Minor
Synthesis and Solid-State Study of Supramolecular Host-Guest Assemblies: Bis[6-O,6-O'-(1,2:3,4-diisopropylidene- α -D-galactopyranosyl)thiophosphoryl] Dichalcogenides
J. Org. Chem., **73**, 4388-4397, (2008) 3,959
69. J. Gajda, M.J. Potrzebowski, A. Bujacz, G. Bujacz
Application of the Se-77 solid state NMR for investigation of bioorganic compounds - the case of selenomethionine
Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, **183**, 1061-1066, (2008) 0,669
70. E. J. Tadeusiak, W. Ciesielski, S. Olejniczak
Determination of Enantiomeric Excess of Leucine by ¹³C CP-MAS Solid-State NMR
Appl. Magn. Res., **35**, 155-161, (2008) 0,706
71. J. Gajda, S. Olejniczak, I. Bryndał, M.J. Potrzebowski
Elucidation of Structural Restraints for Phosphate Residues with Different Hydrogen Bonding and Ionization States
J. Phys. Chem., **B 112**, 14036-14044, (2008) 4,086
72. B. Goetzendorf-Grabowska, H. Królikowska, P. Bał, M. Gadzinowski, B. Brycki, A. Szwejca
Triclosan encapsulated in poly(L,L-lactide) as a carrier of antibacterial properties of textile
Fibres & Textiles East Eur., **2008**, 16:(3),102-107 0,402

73. A. Krakowiak, M. Maszewska, J. Kaźmierczak-Barańska, W.J. Stec, B. Nawrot
Transport and cellular localization of Ap(n)A nonhydrolyzable fluorescent analogs, potential therapeutic molecules
FEBS Journal, **2008**, 275:(Suppl. 1), 336-336 3,396
74. Z.H. Kudzin, R. Depczyński, M.H. Kudzin, J. Drabowicz
1-N-chloroacetyloamino)-alkylphosphonic acids-synthetic precursors of phosphonopeptides
Amino Acids, **2008**, 34:(1), 163-168 2,780
75. M. Sano, M. Sierant, M. Miyagishi, M. Nakanishi, Y. Takagi, S. Sutou
Effect of asymmetric terminal structures of short RNA duplexes on the RNA interference activity and strand selection
Nucleic Acids Res., **2008**, 36:(18), 5812-5821 6,954
76. P.J. Waciński, M. Gadzinowski, A. Marciniak, W. Dąbrowski, J. Szumiłto, A. Wysokiński, S. Czuezwar, S. Słomkowski
A direct local drug delivery. A nanotechnology-based local drug delivery using biodegradable nanoparticles
American Journal of Cardiology, **2008**, 102:(8A), 1821-1821 3,603
77. J. Wójtowicz, S. Słomkowski, S. Sosnowski, M. Wojewódzka, A. Mikulska, M. Lewandowska-Szumiel
PLA/PGA-based polyesters filled with calcium carbonate may serve as cell scaffolds with controlled resorption in vitro
Tissue Engineering, Part A, **2008**, 14:(5), 896-896 4,409

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

1. Ł. P. Słomnicki, B. Nawrot, W. Leśniak
S100A6 Binds p53 and Affects its Activity
Int. J. Biochem. Cell Biol., DOI 10.1016/J.Biocel.2008.08.007 (2008) 4,009
2. E. Malinowska, W. Krzyczkowski, F. Herold, G. Łapienis, J. Ślusarczyk, P. Suchocki, M. Kuraś, J. Turło
*Biosynthesis of selenium-containing polysaccharides with antioxidant activity in liquid culture of *Hericium erinaceum**
Enzyme and Microbial Technology (available online 24.12.2008; DOI: 101016/j.enzmictec 2008.12.003) 1,969
3. A. Rozanski, B. Monasse, E. Szkudlarek, A. Pawlak, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin,
Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite
Eur. Polym. J., available online 21 October 2008, DOI:10.1016/j.eurpolymj.2008.10.011 2,248
4. R. Brzozowski, M.Wasiak, H. Piekarski, P. Sovak, P. Uznanski, M.E. Moneta
Properties of Mn-doped FINEMET
J. Alloys Comp., pp. 20080424 (2008) 1,455
5. M. E. Moneta, R. Brzozowski, M. Wasiak, P. Uznanski
Properties of FINEMET with Fe partially replaced by Mn
Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B Volume: ArticlesInPress, pp. 20081206 (2008) 0,997
6. A. Sroka-Bartnicka, S. Olejniczak, M. Sochacki, T. Biela, M. J. Potrzebowski
Solid-State NMR Spectroscopy as a Tool Supporting Optimization of MALDI-TOF MS Analysis of Poly lactides
Journal of the American Society for Mass Spectrometry
(In Press, Corrected Proof, Available online 23 September 2008) 3,664

c. 2. Publikacje w materiałach konferencyjnych:

1. S. Penczek, A. Duda, T. Biela, A. Kowalski
(Bio)degradowane poliestry alifatyczne. Metody syntezy i mechanizmy polimeryzacji. Hybrydy poliestrowo-nieorganiczne
Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2007. Pod red. R. Stellera i D. Żuchowskiej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007. str. 51-53, (materiały konferencyjne opublikowane w 2008.)
2. S. Penczek, A. Kowalski
Chemistry and Human Habitat
Why Chemistry, materiały International Conference on Chemistry at the Service of Society, PAN Kraków, December 2007, (materiały konferencyjne opublikowano w 2008.)
3. M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Gałęski, P. Dubois
Kompozyty polilaktydu z siarczanem wapnia. Struktura i właściwości
Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Kompozyty 2008, „Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne”, Beskid, 13-16 maj 2008 (4 strony)
4. A. Tracz, T. Makowski, S. Masirek, W. Pisula, Y. H. Geerts
Fabrication of oriented layers for optoelectronic devices by zone casting
Conference Proceedings of PPS-24, Section Electronics and Optics Related Polymers, (June 15-19, 2008, Salerno, Italy) ISBN 88– 7897– 025 – 5, S21-545 (7 stron)
5. A. Tracz, S. Masirek, S. Talebi, S. Rastogi
Crystallization of UHMWPE at the melt/flat substrate interface - the role of entanglements
Conference Proceedings of PPS-24, (June 15-19, 2008, Salerno, Italy) ISBN 88– 7897– 025 – 5, S09-534 (7 stron)

d. Referaty:

d.1. referaty - konferencje międzynarodowe:

1. M. Mikołajczyk
Unprecedented Way of Formation and Characterization of Cyclic Borane Derivatives of 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalene
XVth International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, 25-30 May, 2008, Sankt Petersburg, Russia
2. M. Mikołajczyk
Asymmetric Synthesis of Bioactive Compounds Mediated by Chiral Sulfinyl Group
23rd International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, June 28 - July 4, 2008, Moscow, Russia
3. J. Drabowicz
Mono and Oligothiophenes Functionalized with Achiral and Chiral Heteroatom-containing Substituents: Synthetic and Structural Aspects
The 3rd International Conference of Chemical Industries Research Division, December 16-18, 2008, Cairo, Egypt
4. E. Krawczyk-Sójka
Organic phosphates in stereoselective synthesis
Extraordinary Meeting of the Vasella Group, May 16-17 2008, Zurich, Switzerland
5. M. Mikołajczyk
Synthesis of Conformationally Constrained Analogues of Bioactive Compounds
National Scientific-Technical Conference with International Participation on Actual Problems of Synthesis and Creation of New Biologically Active Compounds and Pharmaceutical Preparations, October 15-18, 2008, Lvov, Ukraine

6. B. Nawrot
Sequence-specific silencing of genes of Alzheimer's disease
The First Poland-Taiwan Conference on „Molecular Biology & Molecular Neuroscience: Focus on RNA” 21-23.04.2008
7. D. Błaziak, P. Guga, A. Jagiełło, A. Pietkiewicz, A. Tomaszewska, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to Phosphorylation/Phosphorothioylation
XV International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds, Russia, Sankt-Petersburg, 25-30.05.2008
8. D. Błaziak, A. Jagiełło, W. J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to the Synthesis of Nucleoside 5'-O-[α -phosphorothio- β -alkanephosphonate] anhydrides
XIV Symposium on Chemistry of Nucleic Acid Components - Cesky Krumlov, Czechy, 08-13.06.2008
9. K. Kubiak, J. Kaźmierczak-Barańska, E. Sochacka, R. Kierzek, M. Janicka, K. Brzuska, B. Nawrot
Modulation of Silencing Activity of siRNAs by Chemical Modifications
XIV Symposium on Chemistry of Nucleic Acid Components - Cesky Krumlov, Czechy, 08-13.06.2008
10. B. Nawrot
Chemically Modified Sirnas with Improved Silencing Activity
FIBER International Symposium on Nucleic Acid Chemistry, Konan University, Kobe, Japan, 6-7.09.2008
11. B. Nawrot
RNA Interference in Silencing of Genes of Alzheimer's Disease in Cellular and Rat Brain Models
IS3NA-SNAC Kyoto, Japan, 8-12.09.2008
12. S. Penczek
Poly(alkylene phosphates) and Related Polymers
Konferencja DSM, 13-14.02.2008, Amsterdam, Holandia
13. S. Penczek
Mechanistic Aspects of Cyclic Esters Polymerization
International Workshop on Biomacromolecules 2008, 1-4.06.2008, Stockholm, Szwecja
14. S. Penczek, K. Kałużyński, J. Pretura, R. Szymański, B. Wisniewski
Polyesters of Phosphoric Acid
Congress IUPAC, MACRO 2008, 29.06-4.07.2008, Taipei, Tajwan
15. S. Penczek
Polyesters from Renewable Resources
Doroczny Zjazd Francuskiej grupy Polimerów, 21-26.11.2008, Paryż, Francja
16. S. Penczek
E-Polymers: Present State and the Future
Doroczny Zjazd Francuskiej grupy Polimerów, 21-26.11.2008, Paryż, Francja
17. S. Penczek
Processy polimeryzacji s obratimoi deaktiwaczej rastushchych cepiej
Progress in Polymer Chemistry and Physics – Studies in ICP RAS and CMMS PAS (Seminar devoted to memory of Professor K.S. Kazanskii) – w ramach Dni Nauki Polskiej w Moskwie, 14-17.10.2008, Moskwa, Rosja
18. S. Penczek, T. Biela, G. Łapienis, R. Szymański
Reaction of -OH Ended Oligomers with Bicyclic Core Composing Compounds: Formation of Highly Branched Star-Like Polymers
ACS Meeting, 6-10.04.2008, New Orleans, USA
19. S. Penczek T. Biela and G. Łapienis
Star-shaped, hyperbranched and stereocomplexed polylactides and poly(ethylene oxide)s (referat

sekcyjny na zaproszenie)

4th International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures Material (MAM 08), 7-11.09.2008, Duesseldorf, Niemcy

20. A. Duda
Chiral initiators for polymerization of racemic monomer mixtures
Progress in Polymer Chemistry and Physics – Studies in ICP RAS and CMMS PAS (Seminar devoted to memory of Professor K.S. Kazanskii) – w ramach Dni Nauki Polskiej w Moskwie, 14-17.10.2008, Moskwa, Rosja
21. P. Kubisa, M. Baśko
Cationic Polymerization of Lactones
Congress IUPAC, MACRO 2008, 29.06-4.07.2008, Taipei, Tajwan
22. A. Duda
Polymers from renewable resources versus petropolymers
Board of European Students of Technology (BEST) Course on Technology, 19-27.04.2008, Łódź
23. S. Penczek
Polymers and Human Habitat
Board of European Students of Technology (BEST) Course on Technology, 19-27.04.2008, Łódź
24. A. Pawlak, A. Galeski
Cavitation during tensile deformation of polypropylene
13th International Conference Polymeric Materials 2008, Halle, Niemcy, 24-26.9.2008
25. A. Galeski, A. Pawlak, A. Rozanski
Search for a source of cavitation in plasticity of crystalline polymers
American Chemical Society 235th National Meeting, New Orleans, USA, April 6 - 10, 2008
26. A. Galeski, A. Rozanski
Search for a source of cavitation in tensile deformation of crystalline polymers
3rd International Conference on Polymer Behavior, ICPB3, Multiphysics Approaches for the Behavior of Polymers and Polymer Based Nanocomposites, Marrakech, Morocco, 3-7 November 2008
27. E. Łężak, Z. Bartczak, A. Gałęski
Plastic deformation behavior of β and γ phases of isotactic polypropylene in plane-strain compression
Advances in Applied Polymer Science, Symposium in honor of Anne Hiltner, Cleveland, USA, 11.04.2008
28. E. Piorkowska, M. Kowalczyk, J. Marczyk
Mechanisms of deformation of polylactide systems
American Chemical Society 235th National Meeting, New Orleans, USA, April 6 - 10, 2008
29. E. Piorkowska
Physical Modification of Polylactide
Advances in Applied Polymer Science, Symposium in honor of Anne Hiltner, Cleveland, USA, 11.04.2008
30. E. Piorkowska
Confined crystallization of polymers.
Progress in Polymer Chemistry and Physics-Seminar of ICP RAS and CMMS PAS, Moscow, Russia, 15-16 October, 2008
31. A. Galeski, A. Rozanski
Search for a source of cavitation in tensile deformation of crystalline polymers
Progress in Polymer Chemistry and Physics-Seminar of ICP RAS and CMMS PAS, Moscow, Russia, 15-16 October, 2008
32. A. Tracz
Fabrication of oriented layers for optoelectronic devices by zone casting

- PPS- 24, Polymer Processing Society Annual Meeting, Salerno, Italy, June, 15-19, 2008
33. P. Korniychuk, Yu-Fen Chang, A. Tracz, S.O. McDonnell, H. L. Anderson
Cyclodextrin-threaded conjugated polyrotaxanes forming supramolecular wires
The Fifth International Conference MMT- 2008, Ariel, Israel, September, 8-12, 2008
 34. A. Tracz, J.K. Jeszka, I. Kucińska, S. Masirek, G. Ungar, S. Rastogi
Studying polymer crystallization at the melt/flat substrate interface using atomic force microscopy-substrate detachment technique
The Fifth International Conference MMT- 2008, Ariel, Israel, September, 8-12, 2008
 35. T. Makowski
Oriented layers of discotic metal-free phthalocyanine obtained by zone casting
1st Int. Interdisciplinary technical Conference of Young Scientists INTERTECH 2008, Poznań, 17-18 April 2008
 36. S. Słomkowski
Polyester scaffolds for hard tissue engineering
14th Rolduc Polymer Meeting 2008, Rolduc, Holland, May, 18-21, 2008
 37. S. Słomkowski
Polyester-polyether block copolymers and their self-assembly into functionalized nanocarriers of bioactive compounds
International Workshop on Biomacromolecules, Stockholm, June, 1 – 4, 2008
 38. S. Słomkowski
Polyglycidol containing micelles, nano- and microparticles – synthesis and medical applications
BIO & POLYMERS, New Polymer Technologies with Water, Biannual Meeting of the GDCh-Division of “Macromolecular Chemistry”, Eurogress Aachen, September, 28–30, 2008
 39. S. Słomkowski
Modern textiles – development and applications
Textile International Forum and Exhibition 2008, Taipei, Taiwan, November ,25-27, 2008
 40. T. Ganicz, A. Kowalewska, W.A. Stanczyk, A. Szlag
Liquid crystals and silicon
26th Poland Germany Colloquy on Organometallic Chemistry, Bad Alexandersbad
 41. T. Ganicz, A. Kowalewska, W.A. Stanczyk, A. Szlag
Silicon anchored liquid crystals
6th International Workshop on Silicon-based Polymers, Pusan, Korea, 2008
 42. J. Chojnowski
Siloxane polymers having biocidal properties
The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, ISOS XV, 1-6 czerwiec 2008, Jeju, Korea, Abstract S8-1(IL), str.61
 43. M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec
Polysiloxanes as Supports for Transition Metal Catalysts
Progress in Polymer Chemistry and Physics – Studies in ICP RAS and CMMS PAS; Seminar of ICP RAS and CMMS PAS devoted to memory of Professor K. S. Kazanskii, 15–16 October 2008, Moscow, Russia, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS
 44. A. Sroka-Bartnicka, S. Olejniczak, W. Ciesielski, A. Nosal, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, M. J. Potrzebowski
Solid state ¹³C NMR investigation of poly (p-xylylene) deposited at two different temperatures
American Chemical Society Meeting, New Orleans, April, 2008

d.2. referaty - konferencje krajowe:

1. M, Sierant, K. Kubiak, J. Kaźmierczak-Barańska, B. Nawrot
Therapeutic applications of RNAi

VI Multidyscyplinarna Konferencja Nauki o Leku, Przemysłu, Krasieczyn, 26-28 maja 2008

2. A. Duda, A. Kowalski, J. Libiszowski
Kontrola mas molowych w polimeryzacji cyklicznych estrów
51 Zjazd PTChem i SITPChem,, Opole, 7-11.09.2008, Księga Streszczeń, S02-WS-04, str. 68
3. A. Galeski, E. Piorkowska
Nanokompozyty z udziałem polimerów termoplastycznych
I Krajowa Konferencja Nano i Mikromechaniki, Krasieczyn, 8-10 lipca, 2008
4. M. J. Potrzebowski
Nowe zastosowania spektroskopii NMR w badaniach kryształów molekularnych (Wykład zaproszony).
XVI Ogólnopolska Konferencja, KRYSZTAŁY MOLEKULARNE 2008, Poznań-Błażejewko, 8 - 12 września 2008 r.

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

1. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Osaka Prefecture University, Japonia
2. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Kanazawa University, Japonia
3. J. Drabowicz
Chiral Sulfur Containing Structures: Selected Synthetic and Structural Aspects
Kanazawa University, Japonia
4. J. Drabowicz
Chiral Sulfur Containing Structures: Selected Synthetic and Structural Aspects
Tokyo University, Japonia
5. J. Drabowicz
Chiral and Achiral Heteroatom-containing Reagents: Syntheses and Application
Tokyo Metropolitan University, Japonia
6. J. Drabowicz
Chiral Sulfur Containing Structures: Selected Synthetic and Structural Aspects
Wakayama University, Japonia
7. P. Kielbasiński
New Achievements in Enzyme-promoted Syntheses of Chiral, Non-racemic Heteroorganic Compounds
LCC CNRS, Toulouse, Francja
8. P. Kielbasiński
New Achievements in Enzyme-promoted Syntheses of Chiral, Non-racemic Heteroorganic Compounds
Universite Montpellier, Francja
9. W. Midura
Synthesis of three-membered cyclic compounds under control of sulfinyl moiety
Universite de Caen, Francja
10. B. Nawrot
Application of nucleic acid analogs as structural probes, enzyme substrates and potential inhibitory agents
Instytut Chemii i Biochemii Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, 27-29.04.2008

11. W.J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to Phosphorylation/Phosphorothioylation
The Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, 15.10.2008
12. W.J. Stec
Oxathiaphospholane Approach to Phosphorylation/Phosphorothioylation
Organisch-Chemisches Kolloquium, Universität Hamburg, Department Chemie, Hamburg, Germany, 11.11.2008
13. S. Penczek
New Methods of SEC and LAC
National Institut of Chemistry, Ljubljana, Slowenia
14. S. Penczek
Kinetics and Mechanisms of Cyclic Esters Polymerization
National Institut of Chemistry, Ljubljana, Slowenia
15. A. Duda
 ϵ -Caprolactone – L,L-lactide copolymerization: tuning the reactivity ratios
Lowell University, Lowell, Massachusetts, USA
16. A. Duda
Molar mass control in ring-opening polymerization of cyclic esters
Lowell University, Lowell, Massachusetts, USA
17. A. Duda
 ϵ -Caprolactone – L,L-lactide copolymerization: tuning the reactivity ratios
National Institut of Chemistry, Ljubljana, Slowenia
18. Duda Andrzej
Molar mass control in ring-opening polymerization of cyclic esters
National Institut of Chemistry, Ljubljana, Slowenia
19. A. Duda
Polymer science in Poland
Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava/Smolenice, Slowacja
20. A. Duda
Active-dormant species equilibria in ring-opening polymerization
University Mons-Hainaut, Mons, Belgia
21. A. Duda
Stereocontrolled ring-opening polymerization: overview and perspectives
Liege University, Liege, Belgia
22. A. Duda
Stereocontrolled ring-opening polymerization: overview and perspectives
Ghent University, Gandawa, Belgia
23. Z. Bartczak
Plastic deformation behavior of beta and gamma phases of isotactic polypropylene in plane-strain compression
Istituto Materiali Compositi e Biomedici, IMCB-CNR, sez. di Pisa, Pisa (Włochy), 05.12.2008
24. A. Tracz
Polyrotaxanes forming supramolecular wires
Carnegie Mellon University, USA, 26 listopada 2008
25. A. Tracz
Substrate detachment technique - a tool for studying some aspects of polymer crystallization. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II - Chemie und Physik
Institut für Physik Halle, Niemcy, 5 maja 2008

26. M. Cypryk
Morphology of two-dimensional assemblies of nano- and microparticles with bimodal diameter distribution - computer experiments and examples of real systems
Moscow State University, 17 October, 2008
27. W. Dąbkowski, J. Michalski
Interaction of phosphorus and silicon chemistry in synthesis and catalysis
Institut fuer Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig, (prof. dr Wolf-Walter du Mont). Braunschweig, Niemcy, 9 czerwca 2008
28. W. Dąbkowski, J. Michalski
Interaction of phosphorus and silicon chemistry in synthesis and catalysis
Institut fuer Organische Chemie Universitaet Mainz (prof. dr Horst Kunz), Mainz, Niemcy, 11 czerwca 2008
29. W. Dąbkowski, J. Michalski
Interaction of phosphorus and silicon chemistry in synthesis and catalysis
Institut fuer Organische und Biomolekulare Chemie Georg-August-Universitaet (prof. dr Lutz F. Tietze) Goettingen, Niemcy, 13 czerwca 2008

d.4. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych

1. P. Kielbasiński
Zastosowanie enzymów hydrolitycznych w syntezie chiralnych związków heteroorganicznych
IChO PAN Warszawa, 21.11.2008
2. B. Nawrot
Interferencja RNA jako podejście terapeutyczne
Narodowy Instytut Leków, Warszawa, 2.12.2008
3. J. Baraniak
Terapia zakażeń wirusem HIV
Komisja Syntezy i Projektowania Nowych leków, Komitetu Terapii i Nauk o Leku PAN, Warszawa 8.12.2008
4. A. Duda
Wpływ konfiguracji układu katalitycznego na współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji cyklicznych estrów
Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych Polskiej Akademii Nauk, Zabrze, 08.05.2008
5. T. Biela
Polimery w sztuce
VIII Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki, Łódź, 21-28.04.2008
6. T. Biela
Polimery w sztuce
Studium Doktoranckie Wydziału Chemii UŁ, 06.11.2008
7. A. Tracz
Otrzymywanie warstw organicznych o wysokiej orientacji metodą strefowego odparowywania rozpuszczalnika (zone casting).
Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań, 8 maja 2008
8. M. Cypryk
Modelowanie molekularne w zastosowaniach dla związków wielkocząsteczkowych
Studium Doktoranckie UŁ, Wydz. Chemii, Łódź, 20.kwietnia 2008
9. A. Kowalewska
Miraculous structure of inorganic polymers
wykład na zaproszenie BEST (Board of European Students of Technology) – w ramach kursu naukowego o polimerach "Made of Plastic! It's Fantastic! - Polymers Life!" (2008), Łódź, 22 kwietnia 2008

10. S. Słomkowski
Polymers for medical applications
wykład na zaproszenie BEST (Board of European Students of Technology) – w ramach kursu naukowego o polimerach "Made of Plastic! It's Fantastic! - Polymers Life!" (2008), Łódź, 23 kwietnia 2008
11. S. Słomkowski
Chemiczne i fizykochemiczne aspekty zastosowań nano- i mikrosfer w diagnostyce medycznej
Wykład na zaproszenie Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, 15 maja 2008
12. J. Chojnowski
Polisiloksany i pokrewne polimery – chemia, własności i zastosowanie w przemyśle materiałów powłokowych
Symposium Zakładów „Oliwa” - wykład na zaproszenie organizatorów, Sopot, 16 października 2008
13. J. Chojnowski
Polimery krzemooorganiczne i ich materiały hybrydowe
Wykład na zaproszenie Komitetu Materiałów Polimerowych PAN, Szczyrk, 22 października 2008

e. Komunikaty:

e.1. komunikaty - konferencje międzynarodowe:

1. P. Kielbasiński, M. Rachwalski, M. Kwiatkowska
New Achievements in Enzyme-promoted Syntheses of Chiral, Non-racemic Heteroorganic Compounds
V International Congress On Biocatalysis (BIOCAT 2008), August 31 - September 4, 2008, Hamburg
2. M. Rachwalski, P. Kielbasiński
Enzyme-promoted desymmetrisation in the synthesis of chiral non-racemic organophosphorus compounds
5th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Regensburg, Germany, 10-11 March 2008. Abstrakt 6-2
3. J. Drabowicz, D. Krasowska, B. Bujnicki, P. Łyżwa, M. Kłós, M. Mikołajczyk, M. Chmielewski, B. Grzeszczak, W. Wieczorek, A. Balinska, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, A.G. Petrovic, P.L. Polavarapu
New Chiral Sulfinyl Derivatives: Syntheses And Structural Determinations
23rd International Symposium On The Organic Chemistry Of Sulfur, Moscow, June 29-July 4, 2008. Abstracts: OR32, str. 36
4. M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Łapienis
Ionic conductivity of PEO:LiTFSI polymer electrolytes with star-branched matrix
1th International Symposium on Polymer Electrolytes. 31.08.-5.09.2008, Ofir, Portugalia
5. Z. Bartczak, E. Lezak
Plastic deformation of the β and γ phase isotactic polypropylene in plane-strain compression
13th International Conference "Polymeric Materials 2008", Halle, Germany, 24-26 September 2008
6. Z. Bartczak
Effect of the Molecular Network on High-Strain Compression of Linear Polyethylene
3rd International Conference on Polymer Behavior, ICPB3, *Multiphysics Approaches for the Behavior of Polymers and Polymer Based Nanocomposites* Marrakech, Morocco, 3-7 November 2008.
7. R. Masirek, E. Piorkowska
Nucleation of iPP and POM crystallization by PTFE particles
13th International Conference, Polymeric Materials 2008, Halle-Saale, Germany, 24-26 September, 2008

8. R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, E. Baer, A. Hiltner
High Pressure Crystallization of HDPE Droplets
Third International Conference on Polymer Behavior ICPB3, Multiphysics Approaches for the Behavior of Polymers and Polymer Based Nanocomposites, Marrakech, Morocco, 3-7 November, 2008
9. M. Kowalczyk, E. Piorkowska
Thermal and Mechanical Behavior of Polylactide Blends with Poly(1,4 cis-isoprene)s
Third International Conference on Polymer Behavior ICPB3, Multiphysics Approaches for the Behavior of Polymers and Polymer Based Nanocomposites, Marrakech, Morocco, 3-7 November, 2008
10. M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Gałęski i P. Dubois
Kompozyty polilaktydu z siarczanem wapnia. Struktura i właściwości
VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Kompozyty-2008, „Polimery i kompozyty konstrukcyjne” 13-16 maj, 2008, Beskid (Poland)
11. A. Tracz, Yu-Fen Chang, S.O. McDonnell, H. L. Anderson
Reorganization of thin layers of cyclodextrin-threaded conjugated polyrotaxanes into supramolecular wires
EMRS Spring Meeting 2008, Strasbourg, Francja, May, 26-30, 2008
12. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Fortuniak, J. Kurjata
Preparation of highly branched alkoxy substituted polysiloxane by dehydrocarbon polycondensation catalysed by $B(C_6F_5)_3$
The 6th International Workshop on Silicon-based Polymers, ISPO-08, 6-8 czerwiec 2008, Pusan, Korea, Abstract OL-01, str.1
13. S. Rubinsztajn, J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata
Application of dehydrocarbon polycondensation to preparation of highly branched polysiloxanes,
The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, ISOS XV, 1-6 czerwiec 2008, Jeju, Korea, Abstract S23-4, str.95
14. A. Szelag, W.A. Stańczyk, E. Nowinowski-Kruszelnicki, A. Walczak
Liquid crystalline monolayers on silicon surfach and related nanolayer silicon materials
26th Poland-Germany Colloquy on Organometalic Chemistry, 26-30.09.2008
15. M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec
Polysiloxanes as supports for transition metal catalysts
15th International Symposium on Organosilicon Chemistry ISOS-XV, Jeju, Korea, 1-6 June 2008, Abstracts S14-2, str. 75.
16. M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec
Polysiloxanes as Supports for Transition Metal Catalysts. Activity Studies and Theoretical Analysis
ISPO-08 - International Workshop on Silicon-based Polymers, Pusan, Korea, June 6-8, 2008, Proceedings OL-02
17. T. Basińska, S. Królik, S. Słomkowski
Hydrophilic Microspheres containing alpha-tert-butoxy-omega-vinyl-benzyl-polyglycidol for immunodiagnosics: synthesis, properties and biomedical applications
48th Microsymposium, Polymer Colloids: from design to biomedical and industrial applications, Prague, 20-24.07.2008, Program booklet, SL11, p. 73

e.2. komunikaty - konferencje krajowe:

1. M. Mikina
New Phosphonate-based Strategy for the Synthesis of Carbocyclic Nucleosides: Natural Neplanocin A and its Unnatural Enantiomer
VI Multidyscyplinarna Konferencja Nauki o Leku, 26-28 maja 2008, Przemysł/Krasiczyn
2. P. Bałczewski, A. Bodzioch, M. Koprowski
Nowa reakcja syntezy skondensowanych węglowodorów poli(hetero)aromatycznych jako materiałów dla organicznej elektroniki

VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008

3. K. Owsianik, M. Mikołajczyk, M. Cypryk, M. W. Wieczorek, A. Balińska, R. Chauvin
Kompleksy difosfin z boranem: nieoczekiwana reaktywność 1,8-bis(difenylofosfino)naftalenu
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008
4. A. Bodzioch, P. Bałczewski, M. Koprowski
Nowa reakcja syntezy skondensowanych węglowodorów aromatycznych jako elastycznych materiałów dla organicznej elektroniki
51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, 7-11. 09. 2008
5. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Łopusiński, P. Łyżwa, A. Zając, M. Kłos, M. Mikołajczyk, W. Wieczorek, M. Szyrej, A. Balińska, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, A. G. Petrovic, P. L. Polavarapu, P. J. Stephens, J.-J. Pan, F. J. Devlin
Nowe Chiralne Połączenia ze Stereogenicznym Heteroatomem: Syntezy i Badania Strukturalne
51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, 7-11. 09. 2008, Książka Abstraktów S01-KS-07
6. A. Krakowiak, M. Ozga, W. J. Stec
Badanie mechanizmu desulfuracji 5'-O-tiofosforanów nukleozydów katalizowanej przez rHINT-1
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
7. P. Guga, M. Janicka, A. Maciaszek, B. Rębowska, G. Nowak
Termodynamicznie trwałe dupleksy równoległe [R_p-PS]-DNA/RNA
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
8. D. Błaziak, A. Jagiełło, A. Pietkiewicz, W. J. Stec
Analogi nukleozydo-5'-O-difosforanów zawierające wiązanie P-P
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
9. M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Łapienis
Star-branched PEO with LiN(CF₃SO₂)₂ – a promising polymer electrolyte
komunikat na XI Krajowym Sympozjum „Przewodniki Szybkich Jonów” Grybów, 14-17.09.2008.
10. J. K. Jeszka, A. Mierczyńska-Vasilev, Ł. Pietrzak
Materiały kompozytowe z nanorurkami węglowymi – nadzieje a rzeczywistość
XVI Ogólnopolska konferencja „Kryształy Molekularne 2008”, Poznań/Błażejewko 8-10.09.2008
Abstrakt str.40
11. A. Szelağ
Modyfikacja powierzchni krzemu
Konferencja MANAR, Nowe materiały warstwowe o kontrolowanej architekturze i funkcjonalności, 29.02-02.03.2008, Bukowina Tatrzańska
12. M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec
Polisiloksany jako nośniki katalizatorów
51 Zjazd PTChem, Opole 7-11.09.2008, Streszczenia S02-KS-16, str. 161
13. W. Dąbkowski, Ł. Kazimierczak
Nowa Strategia Syntezy Biofosforanów i Ich Analogów Strukturalnych w Oparciu o Połączenia Fosforoorganiczne P(III)
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź, 10-12 kwietnia 2008

f. Postery:

f.1. konferencje międzynarodowe

1. M.-A. Lacour, M. Taillefer, M. Zabłocka, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral
New efficient phosphorus catalyst for fluorination reaction of aromatic chlorides
Halogen Chemistry International Meeting – HALCHEM IV, Platja d'Aro, Hiszpania, 25-27.09.2008
2. J. Drabowicz, D. Krasowska. M. Kłos

Sulfur and Nitrogen Functionalized Pulegone Derivatives as Chiral Analogues of 8-Phenylmenthol
23rd International Symposium On The Organic Chemistry Of Sulfur, (ISOCS-23) Moscow, June 29-
July 4, 2008. Abstracts: P82, str. 84

3. D. Błaziak, A. Jagiełło, A. Pietkiewicz, P. Guga, W.J. Stec
Oxathiaphospholane Ring-Opening Condensation
XIV Symposium on Chemistry of Nucleic Acid Components - Cesky Krumlov, Czechy, 08-
13.06.2008
4. K. Kulik, R. Kaczmarek, E. Radzikowska, D. Korczyński, W. J. Stec, J. Baraniak
Synthesis of N-Acyl Phosphoramidate Pronucleotides
XIV Symposium on Chemistry of Nucleic Acid Components - Cesky Krumlov, Czechy, 08-
13.06.2008
5. J. Kazmierczak-Baranska, A. Pietkiewicz, M. Janicka, Y. Wei, J.P. Majoral, A-M. Caminade, C. O
Turrin, B. Nawrot
Physico-chemical and biological properties of a fluorescent phosphorus dendrimer
BIO-Dendrimer Symposium on Biomedical Properties and Applications of Dendrimers, Łódź, 3-
5.06.2008
6. D. Krakowiak, R. Pęcherzewska, M. Maszewska, A. Tomaszewska, W. J. Stec, B. Nawrot
*Transport and cellular localization of ApnA nonhydrolyzable fluorescent analogs, potential
therapeutic molecules*
33rd FEBS Congress, Ateny, Grecja, 28.06.–3.07.2008
7. M. Sierant, K. Kubiak, J. Kazmierczak-Barańska, A. Paduszynska, T. Kuwabara, M. Warashina, B.
Nacmias, S. Sorbi, B. Nawrot
Oligonucleotide-based silencers of proteins of Alzheimer's disease
EMBL Conference on Chemical Biology, Heidelberg, Niemcy, 8-11.10.2008
8. B. Michalski, K. Stec-Michalska, M. Sebastian, Ł. Pęczek, M. Wiśniewska-Jarosińska, B. Nawrot
*Ghrelin concentration in gastric mucosa of dyspeptic patients in relation to Helicobacter pylori
cytotoxicity (cagA and vacA variants), gender and stomach topography*
16th United European Gastroenterology Week, Wiedeń, Austria, 18-22.10.2008
9. G. Lapienis
Polystyrene Star-shaped Polymers Containing Hyperbranched Core Built from Diepoxides
6th International Symposium, Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, 2-6.06.2008, St.
Petersburg, Rosja
10. M. Danko, P. Hrdlovic, T. Biela, A. Duda
*Formation of poly(R-lactide) and poly(S-lactide) stereocomplexes followed by fluorescence
spectroscopy*
Central European Conference on Photochemistry (CEPC 2008), 10-14.02.2008, Bad Hofgastein,
Austria
11. M. Bednarek
*Structures and possible applications of multihydroxyl branched polyethers obtained by cationic ring-
opening polymerization*
4th International Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures Material (MAM 08), 7-
11.09.2008, Duesseldorf, Niemcy
12. M. Basko, X.Li, I.Vankelecom, F. Du Prez
*Multifunctional Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration and Pervaporation Applications
Based on Segmented Polymer Networks*
Symposium and 12th Poster Day of Belgian Membrane Group", 26.11.2008, Antwerpia, Belgia
13. M. Socka, A. Duda
Homo- and copolymerization of aliphatic cyclic carbonates with suppression of transesterification
7th International Polymer Seminar, 26.06. 2008, Gliwice
14. S.A.E. Boyer, N. Billon, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin
Overall crystallization Kinetics of semicrystalline polymers: structures, theories and predictions

- 20th International Conference on Chemical Thermodynamics, Warsaw, Poland, August, 3-8, 2008
15. M. Murariu, A. Da Silve Ferreira, Y. Paint, M. Pluta, E. Duquesne, L. Bonnaud, P. Dubois
From lactic acid production to high performance polylactide (nano)composites
Fifth International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilization, September, 7-11, 2008, Liège, Belgium
 16. A. Pawlak, A. Galeski
Cavitation during tensile deformation of polypropylene
13th International Conference Polymeric Materials 2008, Halle, Niemcy, 24-26.9.2008
 17. Ł. Pietrzak, J. K. Jeszka
Gold nanoparticles grown on multiwall carbon nanotubes
11th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids, July 13-17, 2008, Piechowice, Poland, PO30, Abstract p. 97
 18. J. K. Jeszka, M. Pluta, Ł. Pietrzak, G. Boiteux
Dielectric and Mechanical Properties of Polylactide and its Nanocomposites with Montmorillonite
5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications, Lyon, 26-29 August 2008, (P133)
 19. J. K. Jeszka, M. Pluta, Ł. Pietrzak, G. Boiteux
Dielectric and Mechanical Relaxations in Polylactides and their Nanocomposites with Montmorillonite
Colloque National de Groupe Francais d'etudes et d'application des polymeres GFP2008, Lyon, 25-27 November 2008, PO B92
 20. P. Korniyuchuk, Yu-Fen Chang, A. Tracz, S. O. McDonnell, H.L. Anderson
AFM Studies on Morphology of Cyclodextrin-Threaded Conjugated Polyrotaxanes
11th International Conference ERPOS'2008, Piechowice, Poland, July, 13-17, 2008
 21. T. Makowski, A. Tracz, Y. H. Geerts
Phase transition in oriented layers of discotic metal-free phthalocyanine as seen by AFM
SOLE (Supramolecular and plastic electronics) International School, Stresa, Italy, April, 2-5, 2008
 22. P. Korniyuchuk, Yu-Fen Chang, A. Tracz, S.O. McDonnell, H.L. Anderson
Selfassembling Properties of Cyclodextrin-Threaded Conjugated Polyrotaxanes
International Krutyn Summer School 2008, Frontiers in molecular optoelectronics - organic light emitting diodes (OLED's), Krutyn, Masurian Lake District, Poland, May 27- June, 2, 2008
 23. P. Uznański, E. Bryszewska
Modification of gold nanoparticles surface in ligand-protected exchange reactions with photoactive molecules
11th International Conference "Electrical And Related Properties Of Organic Solids" Piechowice, Poland, July 13-17 (2008)
 24. A. Kowalewska, B. Delczyk, J. Chruściel
Chain Mobility in Siloxane-Carbosilane Polymeric Systems
XVth ISOS Conference, Jeju, Korea 2008
 25. A. Kowalewska, K. Różga-Wijas, M. Cypryk, B. Handke, W. Mozgawa
New Highly Efficient Route to Crystalline $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_8$ Silsesquioxanes from Alkoxyethylcyclosiloxane Precursors
XVth ISOS Conference, Jeju, Korea 2008
 26. A. Kowalewska, W. Fortuniak
New POSS-Carbosilane Materials – Synthesis, Structure, Properties
ISPO'08 Pusan Korea 2008
 27. M. Handke, A. Kowalewska, W. Mozgawa,
Spectroscopic study of preceramic polymers obtained by hydrolytic condensation of ethoxycyclosiloxanes
EUCMOS 2008: XXIXth European Congress on Molecular spectroscopy, Opatija, Croatia

28. M. Handke, A. Kowalewska
New POSS-siloxane materials of ladder-like structure
EUCMOS 2008: XXIXth European Congress on Molecular spectroscopy, Opatija, Croatia
29. U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, R. Hałasa, W. Werel
Synthesis and biocidal activity of polysiloxanes with various ionic nitrogen groups
The 15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, ISOS XV, 1-6 czerwiec 2008, Jeju Korea, Abstrakt P5 str.114
30. U. Mizerska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, W. Werel, R. Hałasa
Polysiloxane biocides with various nitrogen groups
The 6th International Workshop on Silicon-based Polymers, ISPO-08, 6-8 czerwiec 2008, Pusan, Korea, Abstrakt P-04, str.7
31. T. Ganicz, W.A. Stańczyk, J. Chruściel
Liquid crystalline materials based on silicone and alumina resins
15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 1-6.07.2008, Jeju, Korea Płd.
32. M. Łubkowska, W. A. Stańczyk
Study of aminoalkyl Bering siloxane systems
15th International Symposium on Organosilicon Chemistry, 1-6.07.2008, Jeju, Korea Płd.
33. A. Szeląg, W.A. Stańczyk, A. Trybała
LC Monolayers on Silicon Surface
VII International Polymer Symposium, 26.06.2008, Gliwice
34. M. Cypryk, B. Delczyk
Kinetic study of cyclotrisiloxanes - synthesis of gradient siloxane copolymers
15th International Symposium on Organosilicon Chemistry ISOS-XV, 1-6 June 2008, Jeju, Korea, Abstracts P208, str. 215.
35. M. Cypryk, B. Delczyk, K. Koynov, A. Juhari
Synthesis and properties of gradient siloxane copolymers containing vinyl and trifluoropropyl groups
ISPO-08 - International Workshop on Silicon-based Polymers, Pusan, Korea, June 6-8, 2008, Proceedings P-01
36. T. Basińska, C. Mangeney, M.M Chehimi, S. Słomkowski
Novel photonic crystals obtained from hydrophilic microspheres containing alpha-tert-butoxy-omega-vinylbenzyl-polyglycidol in the surface layer for diagnostic applications
22nd Conference of the European Colloid and Interface Society, 31.08.-05.09.2008, Cracow, Poland, Book of Abstracts, p. 255
37. A. Sroka, M. Sochacki, J. Libiszowski, T. Biela, S. Olejniczak, M. J. Potrzebowski
Optimization of MALDI-TOF MS conditions for analysis of polylactides
1st Conference of Polish Mass Spectrometry Society, 16-18.04.2008, Puławy
38. E. Drabik, R. Błaszczak, T. Gajda, M. Sochacki
Stereochemical effects in fragmentation of diastereoisomers of protected 1,2-diaminoalkylphosphonic acids.
1st Conference of Polish Mass Spectrometry Society, 16-18.04.2008, Puławy
39. K. Trzeciak, A. Jeziorna, P. Paluch, G. Bujacz, M. Potrzebowski
Structural study of Tyr-D-Ala-Phe, signaling sequence of Dermorphin (Deltorphin) and its L-Ala analog in the solid phase by means of NMR spectroscopy and XRD
II Workshop „From Endogenous Systems to Medicines”, 6.09.2008, Warszawa
40. J. Gajda, S. Olejniczak, I. Bryndał, M. J. Potrzebowski
Elucidation of Structural Restraints for Phosphate Residues with Different Hydrogen Bonding and Ionization States
IVth Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences, 24 - 26.09. 2008, Warsaw, Poland

41. K. Trzeciak, A. Jeziorna, P. Paluch, G. Bujacz, M. Potrzebowski
Structural study of Tyr-D-Ala-Phe, signaling sequence of Dermorphin (Deltorphin) and its L-Ala analog in the solid phase by means of NMR spectroscopy and XRD
IVth Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences, 24 - 26.09. 2008, Warsaw, Poland
42. A. Sroka-Bartnicka, S. Olejniczak, W. Ciesielski, A. Nosal, H. Szymanowski, M. Gazicki-Lipman, M. J. Potrzebowski
Solid state NMR study and density functional theory (DFT) calculations of structure and dynamics of poly(p-xylylenes)
IVth Symposium on: Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences, 24 - 26.09. 2008, Warsaw, Poland

f.2. konferencje krajowe

1. R. Ostaszewski, D. Koszelewski, M. Komar, A. Redzej, P. Kiełbasiński
Selective monoacylation of alkane- α,ω -diols using crude acetone powders of animal tissues
The Sixth Multidisciplinary Conference on Drug Research, Przemyśl, Krasiczyn, 26-28 May 2008, Book of Abstracts, str. 51
2. P. Kiełbasiński, M. Kwiatkowska, A. Redzej, R. Ostaszewski
First attempts at the enzyme-promoted hydrolysis of N-acyl phosphonoamides
The Sixth Multidisciplinary Conference on Drug Research, Przemyśl, Krasiczyn, 26-28 May 2008, Book of Abstracts, str. 37
3. B. Bujnicki, J. Drabowicz, D. Krasowska, M. Mikołajczyk, M. Chmielewski, B. Grzeszczyk
Reaction of Diastereomeric Sugar Derived Sulfites with Sterically Demanding Organometallics
The Sixth Multidisciplinary Conference on Drug Research, Przemyśl, Krasiczyn, 26-28 maja 2008, Book of Abstracts, str. 26, P12
4. M. Kwiatkowska, S. Wysocki, P. Kiełbasiński, M. Mikołajczyk
Modelowanie molekularne jako próba wyjaśnienia stereochemii enzymatycznych reakcji związków fosforoorganicznych
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź, 10-12 kwietnia 2008
5. P. Kiełbasiński, M. Rachwalski, M. Kwiatkowska, M. Mikołajczyk
Katalizowana enzymami desymetryzacja jako źródło potencjalnych trójzębnych ligandów w katalizie organicznej
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź, 10-12 kwietnia 2008
6. J. Drabowicz, A. Zając
Synteza i charakterystyka spektralna 2'-alkilo(arylo)tio-1,1,1,3,3,3-heksafluoro-2-fenylopropan-2-oli
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź, 10-12 kwietnia 2008, Program i streszczenia: str. 114, P – 56
7. J. Ławecka, B. Bujnicki, J. Drabowicz, A. Rykowski
Synteza optycznie czynnych sulfotlenków 2,2-bipirydyny i ich zastosowanie w reakcjach enancjoselektywnych
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź, 10-12 kwietnia 2008
8. E. Krawczyk, M. Koprowski, P. Bałczewski
Organiczne fosfoniany w syntezie analogów wybranych związków naturalnych
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008
9. W. H. Midura, A. Sobczak, A. M. Mohamed Ewies, A. Kuczevska, J. Krysiak, M. Mikołajczyk
Synteza (2S,1'R,2'S)- i (2S,1'S,2'R)- izomerów 2-(2'-fosfonocyklopropylo)glicyny, usztywnionych analogów L-AP4
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008
10. M. Mikołajczyk, W. H. Midura, E. Michedkina, J. Krysiak
Asymetryczna synteza neurotransmitera (+) LY354740
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008

11. M. H. Kudzin, Z. H. Kudzin, J. Drabowicz, W. Perlikowska
Hydrolytic transformations of O,O-dialkyl 1-(N-acylamino)alkylphosphonates
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008, P54
12. M. H. Kudzin, Z. H. Kudzin, J. Drabowicz, J. Łuczak
Reactions of 1-(N-acylamino)alkylphosphonic acids with orthoesters
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008, P54
13. W. Perlikowska, M. Mikołajczyk
Asymetryczna Synteza Cyklopentenonowych Prostanoidów
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008
14. P. Łyżwa, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk
Asymetryczna Synteza Fosfonoemieraminy
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej OSCO VIII, Łódź 10-12 kwietnia 2008
15. A. Bodzioch, P. Bałczewski
Synteza skondensowanych węglowodorów zawierających w pierścieniu aromatycznym atom azotu
51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, 7-11. 09. 2008
16. D. Szczęśna, P. Bałczewski
Synteza nowych połączeń organicznych o potencjalnych właściwościach przeciw wirusowemu zapaleniu wątroby typu C
51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, 7-11. 09. 2008
17. M. Zabłocka
New efficient phosphorus catalysts for the HALEX reaction
51 Zjazd PTChem i SITPChem, Opole, 7-11. 09. 2008
18. M. Mikołajczyk, J. Łuczak, P. Kielbasiński
Biokatalityczne utlenianie pestycydowych tionofosforanów: Nowa metoda syntezy optycznie czynnych tionofosforanów i ich analogów tlenowych
XI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, Łódź 27 listopada 2008
19. J. Drabowicz, J. Łuczak
Rozdział racemicznych aryliotioureidoalkanofosfonianów i tiouryenodialkanodifosfonianów na chiralnych kolumnach HPLC
Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, Łódź 27 listopada 2008
20. G. M. Salamończyk
Synteza Dendrymerów Pochodnych Kwasów 1,3,5 - Benzeno-trikarboksylowego i Fosforowego
XI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, Łódź 27 listopada 2008
21. K. Owsianik, M. Mikołajczyk, A. Balińska, M. W. Wieczorek
Nowy ylid sulfoniowy z chiralnym podstawnikiem fosfonamidowym jako substrat w syntezie cyklopropanów
XI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, Łódź, 27 listopada 2008
22. W. H. Midura, E. Manoury
Synteza 1-(2'-difenylfosfino) ferrocenylo metylo 2,2-dimetyloazyrydyny, nowego typu chiralnego ligandu w asymetrycznej katalizie
XI Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem, Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, Łódź, 27 listopada 2008
23. A. Jagiełło, W. J. Stec
Nowa obserwacja dotycząca rekombinacji rodników dialkilofosforylowych
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008

24. A. Pietkiewicz, D. Błaziak, B. Nawrot, W.J. Stec
Enzymatyczna fosforylacja 5'-O- α -tio-hypofosforanowych analogów 5'-O-difosforanów rybonukleozydów
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
25. K. Kulik, E. Radzikowska, J. Baraniak, W. J. Stec
Koniugaty 5'-O-fosforanowych pochodnych nukleozydów o działaniu przeciwwirusowym z karboksamidami aminokwasów
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
26. B. Rębowska, P. Guga, W.J. Stec
Konwersja stereozdefiniowanych P-chiralnych oligo(nukleozydotiofosforanów) do odpowiednich oligo(nukleozydo-O-alkilo-fosforanów)
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
27. R. Kaczmarek, D. Korczyński, J. Baraniak, W. J. Stec
Reakcja utleniania amidoestrów tio- i selenofosforanowych za pomocą jodoksybenzenu
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
28. M. Bulkowski, B. Nawrot
Synteza α -aminoalkanofosfonowych pochodnych nukleozydów
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
29. L. A. Wozniak, M. Bukowiecka-Matusiak, I. Burzyńska-Pędziwiatr, W.J. Stec
Nowe niejonowe analogi nukleotydydów
VIII OSCO, Łódź, 10-12.04.2008
30. K. Stec-Michalska, S. Malicki, Ł. Pęczek, B. Michalski, M. Wiśniewska-Jarosińska, B. Nawrot
Poziom greliny w błonie śluzowej żołądka u osób z dyspepsją w zależności od płci i BMI
XIII Kongres Polskiego Towarzystwa Gastroenterologii, Gdańsk, 13-15.06.2008
31. R. Pęcherzewska, A. D. Krakowiak, M. Maszewska, A. Tomaszewska, R. Kaczmarek, B. Nawrot, W. J. Stec
Cellular localization and the influence of diadenosine polyphosphate analogs on survival of Fhit positive HEK293T cells
XLIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego i X Konferencja Polskiego Towarzystwa Biologii Komórki, Olsztyn, 7–11.09.2008
32. A. Padaszyńska, M. Sierant, B. Nawrot
Allele-specific silencing of Presenilin 1 gene with 392 L/V mutation by RNA interference
XLIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego i X Konferencja Polskiego Towarzystwa Biologii Komórki, Olsztyn, 7–11.09.2008
33. M. Ozga, A. Krakowiak, R. Kaczmarek, W. J. Stec
Studies on the desulfuration of 5'-O-phosphorothioylated nucleosides catalyzed by Hint-1 hydrolase
XLIII Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego i X Konferencja Polskiego Towarzystwa Biologii Komórki, Olsztyn, 7–11.09.2008
34. M. Socka, A. Duda
Chiralne alkoholany glinu: inicjatory kontrolowanej homo- i kopolimeryzacji cyklicznych węglanów alifatycznych
51 Zjazd PTChem i SITPChem, 7-11.09.2008., Opole (Księga Streszczeń, S02-PS-26FM, str. 79)
35. R. Masirek, E. Piorkowska
Zarodkowanie krystalizacji iPP nanocząstkami PTFE oraz Agl Krajowa Konferencja Nano- i Mikromechaniki, Krasiczyn, 8-10 lipca, 2008
36. A. Różański, B. Monasse, E. Szkudlarek, A. Pawlak, E. Piorkowska, A. Gałęski, J.M. Haudin
Wpływ odkształceń ścinających na krystalizację nanokompozytów izotaktycznego polipropylenu z montmoryllonitem.
I Krajowa Konferencja Nano i Mikromechaniki, Krasiczyn, 8-10 lipca, 2008
37. J. K. Jeszka, M. Pluta, G. Boiteux, L. Pietrzak

Własności dielektryczne nanokompozytów polilaktyd/montmorylonit
XVI Ogólnopolska konferencja „Kryształy Molekularne 2008” Poznań/Błażejewko, 8-10.09.2008

38. P. Polanowski, J. K. Jeszka
Separacja faz w dwuwymiarowych stopach i roztworach polimerów. Symulacje metodą Monte Carlo
XVI Ogólnopolska konferencja „Kryształy Molekularne 2008”, Poznań/Błażejewko, 8-10.09.2008, P51, Abstrakt str.108
39. S. Masirek, A. Tracz, S. Talebi, S. Rastogi
Kryształizacja UHMWPE na granicy faz stopiony polimer/ ciało stałe – rola splatań
XVI Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2008, Poznań-Błażejewko, wrzesień 8 – 12, 2008 r.
40. P. Kornychuk, Yu-Fen Chang, A.Tracz, S. O. McDonnell, H.L. Anderson
Samoorganizacja Polirotaksanu PDV₁₀ Li β-CD
XVI Ogólnopolska Konferencja Kryształy Molekularne 2008, Poznań-Błażejewko, wrzesień 8 – 12, 2008 r.
41. M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec
Polisiloksany jako nośniki palladu i rodu - badania aktywności i selektywności
VIII Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź, 10-12.04.2008, Streszczenia P-111, str. 168
42. M. Cypryk, P. Pospiech
Modelowanie kompleksów metali przejściowych z funkcyjnymi siloksanami metodą DFT
51 Zjazd PTChem, Opole, 7-11.09.2008, Streszczenia S07-PS-03, str. 176
43. P. Pospiech, M. Cypryk, K. Strzelec
Badania aktywności i selektywności katalizatorów rodowych na nośnikach polisiloksanowych w reakcji hydrosililowania
51 Zjazd PTChem, Opole, 7-11.09.2008, Streszczenia S02-PS-23FM, str. 78
44. B. Delczyk, M. Cypryk
Kopolimeryzacja funkcyjnych cyklotrisiloksanów - Porównanie reaktywności
51 Zjazd PTChem, Opole, 7-11.09.2008, Streszczenia S02-PS-06FM, str. 74
45. P. Woźniak, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Polimerowo-nieorganiczne rusztowania do regeneracji tkanki kostnej
51 Zjazd PTChem, Opole, 7-11.09.2008, Streszczenia S2-PS-36FM, str. 82
46. S. Olejniczak, S. Kazmierski, J. Jurczak, J. Kalisiak, A. Sobczuk, M. J. Potrzebowski
Structure and Molecular Dynamics of Benzodiazacoronands in the liquid phase - account of preorganization mechanism leading to planar chirality of crystals
MKNOL, 26-28.05.2008, Krasieczyn
47. W. Dabkowski, Ł. Kazimierczak
A novel approach to synthesis of nucleotides and their structural analogues via tricoordinate phosphorus reagents
51 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, 7-11.09.2008, Opole
48. W. Dabkowski, Ł. Kazimierczak
A new progress in synthesis of biophosphates via tricoordinate phosphorus reagents
Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych", 27.11.2008, Łódź

Program Sesji

środa 21 stycznia 2008 roku

9:00 - 9:40 **Otwarcie Sesji, podsumowanie roku 2008**
prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

9:40 - 11:40 **PANEL I, Stereochemia**

Prowadzący: Prof. M. Mikołajczyk

- 1) Ferrocenyloazyrydyny - nowy typ chiralnego ligandu w asymetrycznej katalizie
dr hab. Wanda H. Midura 20 min.
- 2) Od achiralnych związków do chiralnych kryształów – badania benzodiazakoronandów z wykorzystaniem spektroskopii NMR i metody CPMD
dr Sławomir Kaźmierski 20 min.
- 3) Biokatalityczne utlenianie pestycydowych tionofosforanów: nowa metoda syntezy optycznie czynnych tionofosforanów i ich analogów tlenowych
dr Jerzy Łuczak, 20 min.
- 4) Stereoselekcja i stereoelekcja w polimeryzacji cyklicznych estrów
mgr Marta Socka 20 min
- 5) Zastosowanie metody oksatiafosfolanowej do otrzymywania oligonukleotydów zawierających stereozdefiniowane internukleotydowe wiązanie selenofosforanowe
mgr inż. Anna Maciaszek 20 min
- 6) Niektóre mono-, oligo- i politifeny funkcjonalizowane podstawnikami z achiralnymi i stereogenicznymi heteroatomami
mgr Dorota Krasowska 20 min.

11:40 - 12:00 przerwa

12:00 - 13:30 **PANEL II, Chemia w biologii i medycynie**

Prowadzący: Prof. P. Kubisa

- 1) Nowa efektywna metoda syntezy przeciwnowotworowej pochodnej prostaglandyny A₁ – TEI-9826
dr Remigiusz Żurawiński 20 min.
- 2) Badania molekularne nad poziomem ekspresji greliny w śluzówce żołądka u pacjentów zakażonych *Helicobacter pylori*
mgr Sebastian Malicki (20 min)
- 3) Allelo-specyficzne siRNA skierowane na gen preseniliny 1
mgr Alina Paduszyńska (20 min)

4) Polisiloksany z grupami biobójczymi – synteza i aktywność biologiczna
mgr Urszula Mizerska 20 min

5) Polimerowo-nieorganiczne rusztowania do regeneracji tkanki kostnej
mgr Paweł Woźniak 20 min.

13:30 - 14:30 przerwa

14:30 - 16:30 PANEL III, Synteza i własności materiałów

Prowadzący: Prof. S. Penczek

1) Homo- i heterogwiazdy otrzymywane metodą bezpośrednią
dr Grzegorz Łapienis 20 min.

2) Wpływ sieci molekularnej na odkształcenie i właściwości mechaniczne polietylenu liniowego
doc. dr hab. Zbigniew Bartczak 25 min

3) Właściwości warstw otrzymywanych w procesie RH-CVD
dr Agnieszka Walkiewicz-Pietrzykowska 20 min

4) Mechanizmy odkształcenia mieszanin polilaktydu
mgr Marcin Kowalczyk 15 min

5) Przyczyny powstawania kawitacji w fazie amorficznej polimerów
mgr Artur Różański 20 min

6) Krystalizacja polietylenu o ultra wysokiej masie cząsteczkowej w kontakcie z ciałem stałym
mgr Sylwia Masirek 20 min

czwartek 22 stycznia 2008 roku

9:00 - 10:00 PANEL IV, Metody spektroskopowe i obliczeniowe

Prowadzący: Prof. J. Chojnowski

1) Zastosowanie spektroskopii fluorescencyjnej do oznaczania geometrii stereokompleksowania polilaktydu

dr hab. Tadeusz Biela 20 min

2) Kwantowo-mechaniczne badania kwasów tiosulfonowych

mgr Grzegorz Krasieński 20 min.

3) Zastosowanie metod obliczeniowych i spektroskopii NMR w ciele stałym w analizie strukturalnej kompleksów metaloorganicznych

Piotr Paluch 20 min.

10:00 - 11:00 PANEL V, Synteza połączeń heteroorganicznych

Prowadzący: Prof. J. Michalski

1) N-acyloamido(tio)fosforany nukleozydów jako substraty i inhibitory polimeraz DNA

mgr Aleksandra Pietkiewicz 20 min

2) Synteza i reaktywność N-oksatiafosforanowych pochodnych sulfonamidów

mgr Katarzyna Kulik 20 min

3) Gradientowe polimery siloksanowe – synteza i właściwości

mgr Bogumiła Delczyk 20 min

11:00 - 11:30 przerwa

11:30 - 13:30

**SESJA POSTEROWA, Spotkanie ze studentami kół naukowych
PŁ i UŁ.**

14:30 - 16:10 PERSPEKTYWY BADAWCZE

Kierownicy Zakładów

**prof. dr hab. Przemysław Kubisa,
doc. dr hab. Piotr Kielbasiński**

16:10 - 16:30 Zamknięcie sesji

Uwaga: Czas wystąpienia podany łącznie z dyskusją 15-20 minut. Uprzejmie proszę o pozostawienie 3-5 min. na dyskusję.