

CENTRUM BADAŃ
MOLEKULARNYCH I MAKROMOLEKULARNYCH PAN
90-363 ŁÓDŹ, ul. Sienkiewicza 112



SPRAWOZDANIE
Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ
w roku **2011**

Materiały
na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM

PAN w dniu 17 lutego 2012

Styczeń 2012

SPIS TREŚCI

Struktura CBMiM PAN.....	ii
Rada Naukowa CBMiM PAN (kadencja 2011-2014).....	iii
Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2011 r.....	iv
Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2011 roku.....	v
Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2011 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
Patenty.....	4
Rozwój kadry naukowej.....	5
Działalność dydaktyczna.....	6
Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów.....	6
Biblioteka.....	6
Nagrody i wyróżnienia.....	6
SPRAWOZDANIA Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ	
Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej.....	9
Zakład Chemii Bioorganicznej.....	11
Zakład Chemii Heteroorganicznej.....	13
Zakład Chemii Polimerów.....	16
Zakład Fizyki Polimerów.....	18
Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych.....	20
Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych.....	22
Samodzielna Pracownia Modelowania Komputerowego.....	25
Samodzielna Pracownia Struktury Polimerów.....	26
REALIZACJA GRANTÓW	
Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych.....	28
Granty MNiSW oraz NCN.....	31
Inne granty.....	47
SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ	
Wymiana osobowa.....	55
SPIS PUBLIKACJI, REFERATÓW I KOMUNIKATÓW	
Spis publikacji wydrukowanych w 2011 r.....	57
a. Monografie, syntezy, podręczniki.....	57
b. Artykuły przeglądowe.....	57
c. Artykuły naukowe.....	58
c. 1. Artykuły naukowe w czasopiśmie, które ukazały się dotychczas tylko w wersji elektronicznej.....	63
c. 2. Struktury zdeponowane w Proteinowej Bazie Danych (RCSB PDB).....	64
d. Referaty.....	64
d.1. Referaty –konferencje międzynarodowe.....	64
d.2. Referaty-konferencje krajowe.....	67
d.3. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną.....	67
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
SPIS PUBLIKACJI PRZYJĘTYCH DO DRUKU W 2011 r.....	80
Zał. 1. Program Sesji Sprawozdawczej.....	84

Struktura CBMiM PAN

Dyrektor

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

prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

prof. dr hab. Marek Potrzebowski
mgr inż. Jerzy Tomczak
mgr Grażyna Jasińska

W skład CBMiM wchodzi następujące zakłady i pracownie:

- Zakład Chemii Bioorganicznej (prof. dr hab. Barbara Nawrot)
- Zakład Chemii Heteroorganicznej (prof. dr hab. Piotr Kiełbasiński)
- Zakład Chemii Polimerów (prof. dr hab. Andrzej Duda)
- 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)
- Samodzielna Pracownia Modelowania Komputerowego (dr hab. Marek Cypryk)
- Samodzielna Pracownia Struktury Polimerów (prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska)
- Pracownia Mikroanalizy (dr Józef Kowalski)
- Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów (prof. dr hab. Marek Potrzebowski)

Uwaga: Występujące w tekście sprawozdania skróty ZChB, ZChH, ZChP, ZFP, ZIMP, SPBS, SPMK, SPSP, 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 2011-2014)

Prof. dr hab. Piotr Bałczewski	CBMiM PAN
Dr hab. Zbigniew Bartczak	CBMiM PAN
Dr hab. Tadeusz Biela	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Stanisław Bielecki	Politechnika Łódzka
Prof. dr hab. Andrzej Błędzki	Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Prof. dr hab. Marek Chmielewski, czł. koresp. PAN	Polska Akademia Nauk
Prof. dr hab. Julian Chojnowski	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Czesław Cierniewski, czł. koresp. PAN	Uniwersytet Medyczny
Dr Marcin Cieślak	CBMiM PAN
Dr hab. Marek Cypryk	CBMiM PAN
Dr Rafał Dolot – Sekretarz Rady	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Józef Drabowicz	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Andrzej Duda	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Andrzej Dworak	Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze
Prof. dr hab. Zbigniew Florjańczyk	Politechnika Warszawska
Prof. dr hab. Henryk Galina	Politechnika Rzeszowska
Prof. dr hab. Andrzej Gałęski	CBMiM PAN
Mgr Bartosz Głębocki	CBMiM PAN
Dr hab. Piotr Guga	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Piotr Kiełbasiński	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Maria Koziółkiewicz	Politechnika Łódzka
Prof. dr hab. Henryk Kozłowski – Przewodniczący Rady	Uniwersytet Wrocławski
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Bogdan Marciniak, czł. koresp. PAN	Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań
Prof. dr hab. Wojciech Markiewicz	Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań
Prof. dr hab. Mieczysław Mąkosza, czł. rzecz. PAN	Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa
Prof. dr Jan Michalski, czł. rzecz. PAN	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk, czł. rzecz. PAN	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Grzegorz Mlostoń	Uniwersytet Łódzki
Prof. dr hab. Barbara Nawrot	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Maria Nowakowska	Uniwersytet Jagielloński
Prof. dr hab. Piotr Paneth	Politechnika Łódzka
Prof. dr hab. Stanisław Penczek, czł. koresp. PAN	CBMiM PAN
Dr Łukasz Pęczek	CBMiM PAN
Prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska	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
Prof. dr hab. Jacek Ulański	Politechnika Łódzka
Dr Krystyna Wijas	CBMiM PAN

Członkostwo pracowników naukowych CBMiM PAN w radach redakcyjnych czasopism naukowych w 2011 r.

Applied Organometallic Chemistry (*A.M. Wróbel*)
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, a European Journal (*P. Bałczewski*)
Chemistry Environment Biotechnology (*P. Bałczewski*)
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, M. Cypryk, S. Słomkowski, S. Sosnowski, A. Gałęski, A. Pawlak*)
Heteroatom Chemistry (*M. Mikołajczyk*)
International Journal of Biomedical Engineering and Consumer Health Informatics (*A.M. Wróbel*)
International Journal of Polymer Science (*M. Cypryk*)
ISRN Organic Chemistry (*P. Bałczewski, J. Drabowicz*)
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 Sciences (*S. Penczek*)
Journal of Wide Bandgap Materials (*A.M. Wróbel*)
Letters in Organic Chemistry (*S. Penczek*)
Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (*S. Słomkowski*)
Macromolecular Reports (*S. Penczek*)
New Journal of Chemistry (*B. Nawrot*)
Nucleic Acid Therapeutics (*B. Nawrot, W.J. Stec*)
Polimery (*M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Penczek – Przewodniczący Rady Redakcyjnej*)
Polymer International (*S. Penczek*)
Polymer Science, Ser. A (*S. Słomkowski*)
Progress in Polymer Sciences (*S. Penczek*)
Recent Patents on Materials Science (*S. Słomkowski*)
Science of Synthesis-Update (*J. Drabowicz*)
Silicon (*J. Chojnowski*)
The Open Inorganic Chemistry Journal (*J. Drabowicz*)
Wiadomości Chemiczne (*M. Potrzebowski*)

Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2011 roku

Udział w komitetach organizacyjnych, naukowych, programowych konferencji międzynarodowych:

M. Mikołajczyk, (Member of International Advisory Committee) International Congress on Organic Chemistry, Kazan, Rosja 18-23 września 2011

J. Drabowicz – przewodniczący: X International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, Częstochowa, 17 listopada 2011.

J. Drabowicz - przewodniczący, P. Kiełbasiński – wiceprzewodniczący, P. Bałczewski, W. H. Midura, A. Zając – członkowie: 25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-25) - Częstochowa 2012

S. Penczek – współorganizator i przewodniczący konferencji: Europolymer Conference (EUPOC 2011), 29.05-04.06.2011, Gargnano, Włochy.

A. Duda – członek International Advisory Board: Europolymer Conference (EUPOC 2011), 29.05-04.06.2011, Gargnano, Włochy.

S. Penczek - Członek Komitetu Naukowego konferencji IUPAC 7th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), 16-21.10.2011, Szanghaj, Chiny.

A. Gałęski – członek Komitetu Naukowego Eurofillers International Conference 2011, Dresden, Germany, Aug.21-25, 2011

A. Gałęski - członek Komitetu Naukowego POLYCHAR 19, World Forum on Advanced Materials, Kathmandu, Nepal, March 20-24, 2011

S. Słomkowski - EUPOC-2011 Biobased Polymers and Related Biomaterials, Gargnano, Italy, 29th May – 3rd June, 2011

S. Słomkowski - European Polymer Congress – EPF 2011, Granada, Spain, June 26 - July 1, 2011

J. Chojnowski - XVIth International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVI, August 14-18 2011 Hamilton, Ontario, Canada

T. Basińska, M. Baško, M. Bednarek, T. Biela, M. Brzeziński, A. Duda, W. Fortuniak, M. Gadzinowski, T. Ganicz, M. Gosecka, M. Gosecki, K. Kałużyński, A. Kowalewska, J. Kurjata, A. Michalski, S. Penczek, B. Pretula, K. Różga-Wijas, S. Słomkowski, M. Socka, W. Stańczyk, A. Szelaąg, P. Woźniak – Komitet Naukowy i Organizacyjny konferencji Polymers for Advanced Technologies, PAT-2011, Lodz, 02-05.10.2011

Udział w komitetach organizacyjnych, naukowych, programowych konferencji krajowych:

P. Kiełbasiński – przewodniczący, B. Bujnicki, J. Krysiak, P. Łyżwa, A. Stefańska, A. Zając – członkowie: XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011

P. Bałczewski - 54 Zjazd PTChem w Lublinie, 2011 – członek Komitetu Naukowego

J.K.Jeszka - XIV Konferencja Naukowa Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów - 15. 04. 2011

M. J. Potrzebowski, M. Jaworska, S. Kaźmierski, E. Drabik, A. Sroka-Bartnicka - Szkoła Spektroskopii NMR, 17-18 października 2011, Łódź

Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2011 roku)

Prof. dr hab. Piotr Bałczewski	wiceprezes Zarządu Głównego PTChem, członek międzynarodowego zespołu ekspertów d/s oceny i promocji kadry International Center for Chemical Sciences, HEJ Research Institute of Chemistry, University of Karachi, Pakistan
Dr hab. Teresa Basińska	Członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem
Prof. dr hab. Marek Cypryk	wiceprzewodniczący Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem
Prof. dr hab. Andrzej Duda	przewodniczący Sekcji Polimerów PTChem, członek Komitetu Chemii PAN, członek Rady Narodowego Centrum Nauki, Przedstawiciel Krajowy w Europejskiej Federacji Polimerowej
Prof. dr hab. Andrzej Gałęski	v-ce przewodniczący Sekcji Tworzywa Polimerowe Komitetu Nauki o Materiałach PAN, członek Podkomitetu IUPAC Struktura i właściwości handlowych polimerów, członek World Forum for Advanced Materials
Prof. dr hab. Piotr Kielbasiński	przewodniczący Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem., członek Komisji Biotechnologii przy Oddziale PAN w Łodzi, członek Komisji Etyki przy Oddziale PAN w Łodzi
Dr hab. Ewa Krawczyk-Sójka	Przewodnicząca Komisji Rewizyjnej Oddziału Łódzkiego PTChem
Prof. dr hab. Przemysław Kubisa	członek rzeczywisty 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 Pugwash
Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk	członek rzeczywisty PAN , członek Niemieckiej Akademii Przyrodników Leopoldina, członek Oddziału PAN w Łodzi
Prof. dr hab. Barbara Nawrot	członek Podkomitetu IUPAC ds Biotechnologii, członek Komitetu Biotechnologii PAN, członek Komitetu Biochemii i Biofizyki 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 Biura (Zarządu) IUPAC, członek korespondent Nordrheinische Akademie der Wissenschaften, (Wydział Medyczny i Nauk Ścisłych)
Prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska	członek Podkomitetu IUPAC Struktura i właściwości handlowych polimerów
Prof. dr hab. Marek J. Potrzebowski	przewodniczący Sekcji NMR PTChem.
Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski	przewodniczący Komisji Materiałów Biomedycznych Łódzkiego Oddziału PAN, członek International Polymer Colloids Group, członek podkomitetu IUPAC ds terminologii polimerów
Prof. dr hab. Wojciech J. Stec	członek rzeczywisty PAN , wiceprzewodniczący Rady Gubernatorów ICGEB, wiceprezes 2010-2012

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. Następne spotkanie miało miejsce 18-19 stycznia 2010.

DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA

WSTĘP

Finansowe podstawy działania CBMiM PAN

W 2010 roku w wyniku oceny jednostek Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi z końcowym wskaźnikiem efektywności 110,13 znalazło się na 22 pozycji z przyznaną kategorią 1 w wykazie placówek G1/N12 – Nauki chemiczne oraz inżynieria materiałowa, chemiczna i procesowa (informacja Ministra z dnia 15.12.2010 w sprawie ujednoliconego wykazu ustalonych kategorii jednostek naukowych).

Na dofinansowanie działalności statutowej Centrum w roku 2011 została przyznana kwota 10 390 115 zł.

Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiSW, NCN oraz NCBiR; w 2011 r. w Centrum realizowano łącznie 45 grantów badawczych (w tym 1 w ramach grantów zamawianych), z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 9 projektów i rozpoczęto 17 nowych. Zakończono realizację projektu badawczego zamawianego koordynowanego przez Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych (zespoły prof. prof. Dudy, Gałęskiego, Penczka i Piórkowskiej).

Ogólna liczba zatrudnionych (stan na 31.12.2011) wynosiła 206 osób (dla 9 osób CBMM było drugim miejscem pracy), w tym 79 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

-profesorów zwyczajnych	11
-profesorów nadzwyczajnych	8
-adiunktów	27
-asystentów	33 (w tym 25 doktorantów)
-pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa)	127 (w tym również 25 doktorantów)

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty – ogółem 196,45, w tym naukowych 81,39.

Uczestnictwo w programach Komisji Europejskiej i programach operacyjnych

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.

Również w ramach 7. Projektu Ramowego, ale finansowany tylko ze źródeł krajowych (NCBiR), jest projekt realizowany w ramach ERA-NET Neuron; jest on realizowany przez trzy ośrodki naukowe: Uniwersytet w Lipsku, Uniwersytet w Bristolu i CBMiM. Ze strony Centrum kieruje nim prof. B. Nawrot i jego temat to *Zastosowanie terapii genowej dla ochrony przed neurodegeneracją - ProGen*

CBMiM uczestniczy w realizacji sześciu projektów w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka:

- *Biodegradowalne wyroby włókniste (BIOGRATEX)* (kierownik zadania - prof. S. Penczek), koordynator Politechnika Łódzka,
- *Funkcjonalne nano i mikromateriały (NANOMITEX)* (kierownik zadania - prof. S. Słomkowski), koordynator Instytut Włókiennictwa,
- *Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu (MARGEN)* (kierownik zadania - prof. A. Gałęski), koordynator Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN.
- *Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku (BIOMASA)*. Koordynatorem tego projektu jest Politechnika Łódzka (kierownicy zadań – prof. P. Kubisa i prof. A. Gałęski).

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

Od stycznia 2010 w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk realizowany jest projekt: *Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliestrów z wykorzystaniem surowców odnawialnych (akronim BIOPOL)*. Projekt realizowany jest w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, 2007-2013. Oś priorytetowa 1: Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.1: Wsparcie badań naukowych dla budowy gospodarki opartej na wiedzy, Poddziałanie 1.1.2: Strategiczne programy badań naukowych i prac rozwojowych.

Liderem Projektu jest Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, a w realizacji uczestniczą:

- Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź
- Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Warszawa

Ostatni z realizowanych projektów, to wsparcie działalności patentowej:

Nowe układy zawierające zdelokalizowane wiązania wielokrotne do zastosowań w organicznej optoelektronice: mono-, oligo- i polimeryczne układy tiofenowe funkcjonalizowane w pozycji 3 pierścienia tiofenowego wybranymi podstawnikami zawierającymi stereogeniczny heteroatom oraz policykliczne skondensowane węglowodory aromatyczne i heteroaromatyczne nr umowy o dofinansowanie POIG.01.03.02-10-047/10-00. Projekt jest współfinansowany z funduszy strukturalnych w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, na lata 2007- 2013 Priorytet I: Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Działanie 1.3: Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorców realizowanych przez jednostki naukowe, Podziałanie 1.3.2: Wsparcie ochrony prawnej własności przemysłowej tworzonej w jednostkach naukowych w wyniku prac B+R.

Działalność naukowa

Publikacje, udział w konferencjach

W 2011 roku ukazały się 104 publikacje (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym 9 to rozdziały w monografiach, a 10 to artykuły przeglądowe; 74 publikacje zamieszczono w czasopismach posiadających Impact Factor.

Ok. 200 pracowników Centrum brało udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych, gdzie prezentowano 51 referatów i przedstawiono 144 komunikaty i postery.

Organizacja konferencji naukowych

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

XIV Ogólnopolskie Sympozjum "Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych"

Sympozjum zorganizowane zostało przez Zakład Chemii Heteroorganicznej CBMiM PAN pod auspicjami Sekcji Chemii Heteroorganicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Tegoroczne Sympozjum było dedykowane profesorowi Józefowi Drabowiczowi z okazji jego 65 urodzin. Było ono największym z dotychczas zorganizowanych - wzięło w nim udział 120 uczestników z różnych ośrodków krajowych oraz siedmioro gości zagranicznych. Wygłoszono 5 referatów plenarnych, a w sesji plakatowej, przedstawiono 78 plakatów o bardzo zróżnicowanej tematyce.

XI Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe „Postęp w polimeryzacji kontrolowanej” Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi, 11.04 2011 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. „Elektrochemicznie kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP)”
2. „Reaktywne środki powierzchniowo czynne w kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej”
3. „Żele, sieci i samonaprawiające się materiały”
4. „Porowate polimery otrzymywane metodą ATRP”

W warsztatach wzięło udział 61 osób z 12 krajowych ośrodków naukowych.

Międzynarodowa konferencja naukowa Polymers for Advanced Technologies (PAT)

W ramach Roku Chemii oraz z okazji setnej rocznicy przyznania Nagrody Nobla Marii Skłodowskiej-Curie Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN (zespoły Zakładów Chemii Polimerów, Fizyki Polimerów i Inżynierii Materiałów Polimerowych) przy udziale z Biura Współpracy z Zagranicą PAN zorganizowało **międzynarodową konferencję naukową Polymers for Advanced Technologies (PAT)**. Kluczowym partnerem sponsorującym konferencję była Grupa Lotos. Konferencja odbyła się w dniach 2-5 października 2011 w hotelu Andels w Łodzi. Auspicji konferencji udzieliłi: Sekcja Polimerów Polskiego Towarzystwa Chemicznego, IUPAC, European Polymer Federation, Polymer Division oraz Polymer Materials Science and Engineering of American Chemical Society.

Konferencje PAT odbywają się co dwa lata gromadząc od 300 do 400 uczestników z całego świata, zarówno z uczelni jak i z przemysłu. Ich celem jest wymiana informacji między specjalistami prowadzącymi badania podstawowe i stosowane w zakresie nowoczesnych materiałów polimerowych stosowanych we wszystkich dziedzinach; od gospodarstwa domowego po zastosowania w ochronie środowiska, medycynie, informatyce, magazynowaniu energii oraz w urządzeniach stosowanych w przestrzeni kosmicznej. Sympozja PAT związane są z amerykańskim czasopismem o tej samej nazwie. Pierwsza konferencja PAT odbyła się w Jerozolimie (1987). Od 1993 roku konferencje PAT odbywały się regularnie co dwa lata w: Oksfordzie (Wielka Brytania) (1993), Pizie (Włochy) (1995), Lipsku (Niemcy) (1997), Tokio (Japonia) (1999), Ejlacie (Izrael) (2001), Fort Lauderdale, Floryda (USA) (2003), Budapeszcie (Węgry) (2005), Szanghaju (Chiny) (2007), Jerozolimie (Izrael) (2009).

W konferencji PAT 2011 wzięło udział 210 uczestników z 27 krajów, z: Armenii, Brazylii, Chile, Danii, Francji, Grecji, Hiszpanii, Indii, Iranu, Irlandii, Izraela, Japonii, Niemiec, Nowej Zelandii, Polski, Południowej Korei, Republiki Czeskiej, Rosji, Rumunii, Słowenii, Szwajcarii, Szwecji, Tajlandii, Turcji, USA, Wielkiej Brytanii oraz z Włoch. Wśród uczestników konferencji znajdowali się: profesorowie Christopher Ober i James Economy (aktualny i były przewodniczący Wydziału polimerów IUPAC), a także profesorowie Ann-Christine Albertsson, Alexei R. Khoklow, Stanisław Penczek, Hans Spiess i Majda Zigon (byli prezydenci European Polymer Federation) oraz profesor Abraham Domb (redaktor naczelny czasopisma Polymers for Advanced Technologies).

Uczestnicy konferencji wygłosili 9 wykładów plenarnych, 89 wykładów na sesjach tematycznych (w tym 30 wykładów na zaproszenie) oraz zaprezentowali 92 prace posterowe.

Szkoła Spektroskopii NMR - CBMiM PAN, 17-18.10.2011

W dniach 17-18 października 2011 roku w CBMiM PAN w Łodzi odbyła się 8. Szkoła Spektroskopii NMR połączona z oficjalnym otwarciem zmodernizowanej Pracowni NMR. Szkoła zorganizowana była w ramach działalności Sekcji Spektroskopii NMR PTChem, której przewodniczy prof. Marek J. Potrzebowski i w tym roku współfinansowana przez firmę Bruker Polska sp. z o. o. Na spotkanie poświęcone głównie spektroskopii NMR ciała stałego z wykładami przybyli goście z renomowanych ośrodków zagranicznych. Byli to: prof. Kay Saalwächter (Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle, Wittenberg, Niemcy), prof. Steven Brown (Department of Physics, University of Warwick, Wielka Brytania) i prof. Radek Marek (Department of Chemistry, Masaryk University, Brno, Czechy) oraz przedstawiciel firmy Bruker Biospin, Niemcy, dr Stefan Steuernagel.

W pierwszym dniu miała miejsce oficjalna prezentacja Pracowni NMR, w której uczestniczyli rektorzy i profesorowie łódzkich uczelni. Zaproszeni goście powitani przez prof. Stanisława Słomkowskiego i prof. Marka Potrzebowskiego a także dyrektora firmy Bruker, dr Gerarda Wolfa zostali oprowadzeni po wyremontowanych i wyposażonych w nowy sprzęt pomieszczeniach Laboratorium Środowiskowego działającego przy CBMiM PAN.

Dzień drugi miał charakter otwarty i zgromadził ponad 40 uczestników z krajowych ośrodków oraz kilku studentów z Masaryk University w Brnie. Program spotkania obejmował cztery wykłady zaproszonych prelegentów oraz popołudniowe warsztaty dotyczące spektroskopii NMR w cieple stałym z zastosowaniem techniki Ultra Fast (wirowania próbki pod kątem magicznym z prędkościami rotacji przekraczającymi 40 kHz). Prof. Steven Brown opowiedział słuchaczom o możliwościach zastosowania spektroskopii NMR w cieple stałym w badaniach strukturalnych związków organicznych, zaś prof. Kay Saalwächter przedstawił badania NMR w cieple stałym, pozwalające opisać dynamiczne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe w polimerach. Prof. Radek Marek, na przykładzie puryn, wykazał znaczenie obliczeń teoretycznych DFT parametrów ekranowania jąder, wykonywanych dla opisu badanych struktur. Sesję wykładową zakończyła prezentacja dra Stefana Steuernagela, który w skrócie przedstawił najnowsze rozwiązania technologiczne firmy Bruker dla spektroskopii NMR w cieple stałym. W godzinach popołudniowych warsztaty teoretyczne i praktyczne w Pracowni NMR z zakresu zastosowań techniki MAS NMR i Ultra Fast MAS NMR na spektrometrach 500 MHz i 400 MHz Bruker Avance poprowadzili prof. Marek Potrzebowski, dr Magdalena Jaworska, mgr Tomasz Pawlak oraz mgr Piotr Paluch.

W dniach 2-3 lutego 2012 będzie miała miejsce doroczna **Sesja Sprawozdawcza**, w czasie której prezentowany będzie dorobek zakładów i pracowni w 2011 roku w panelach tematycznych. Program Sesji stanowi załącznik 1 do niniejszego sprawozdania.

Patenty

Patenty uzyskane w kraju w 2011 r.

1. Patent Nr 210079 z dnia 08.12.2011 r. pt.: „Materiałowy sposób recyklingu wyrobów z włókien z polietylenu o ultra wysokiej masie cząsteczkowej” – wspólny z ITB „MORATEX”
Autorzy: Grażyna Redlich, Krystyna Fortuniak, Andrzej Moraczewski, Andrzej Gałęski, Artur Różański
2. Patent Nr 209925 z dnia 05.12.2011 r. pt.: „Sposób modyfikacji tworzyw termoplastycznych lub kompozycji zawierających tworzywa termoplastyczne”
Autorzy: Robert Masirek, Ewa Piórkowska-Gałęska, Andrzej Gałęski

Zgłoszenia patentowe dokonane w UP RP w 2011 r.

1. „Elastomer silikonowy do ochrony przed patogennymi mikroorganizmami, oraz przedmiotem tego elastomeru”
Autorzy: Witold Fortuniak, Urszula Mizerska, Julian Chojnowski, Teresa Basińska, Stanisław Słomkowski, Agnieszka Konopacka, Katarzyna Turecka, Władysław Weler
Zgłoszenie Nr P-P-393897 z dnia 09.02.2011 r.
2. „Termoodporne stereokompleksy poli(laktydu) oraz sposób ich wytwarzania”
Autorzy: Tadeusz Biela, Marek Brzeziński, Marzena Bogusławska, Andrzej Duda
Zgłoszenie Nr P-394356 z dnia 28.03.2011 r.
3. „Zastosowanie medyczne mikrosfer z polilaktydu”
Autorzy: Piotr Waciński, Stanisław Słomkowski, Mariusz Gadzinowski
Zgłoszenie Nr P-394897 z dnia 17.05.2011 r.
4. „Sulfotlenek oraz sposób jego otrzymywania”- zgłoszony przez Politechnikę Łódzką – wspólny z CBMiM
Autorzy: Józef Drabowicz, Dorota Krasowska, Ewa Dobruchowska, Jacek Ulański
Zgłoszenie Nr P-390328 z dnia 01.02.2010 r. – **nie był wykazany w sprawozdaniu za 2010 rok**
5. „Sposób depolimeryzacji odpadowych polimerów siloksanowych”
Autorzy: Witold Fortuniak, Julian Chojnowski, Jan Kurjata, Stanisław Słomkowski
Zgłoszenie Nr P-395622 z dnia 11.07.2011 r.
6. „Mikrokapsuła materiałów przemiany fazowej oraz sposób jej wytwarzania”
Autorzy: Włodzimierz Stańczyk, Tadeusz Ganicz, Jan Kurjata, Anna Szelaąg
Zgłoszenie Nr P-394646 z dnia 21.04.2011 r.
7. „Sposób produkcji włókienniczego materiału filtracyjnego o właściwościach antybakteryjnych, szczególnie włókniny filtracyjnej”
Autorzy: Zenon Polus, Mariusz Gadzinowski, Bogna Goetzendorf-Grabowska, Stanisław Słomkowski, Bogumił Gajdziński, Agnieszka Karaszewska, Iwona Mączka
Zgłoszenie Nr P-394438 z dnia 04.04.2011 r.- zgłoszony przez Instytut Włókiennictwa (udział CBMiM 50%)
8. „(-)-(R) Fosfonoemieramina i sposób jej otrzymywania”
Autorzy: Marian Mikołajczyk, Piotr Łyżwa
Zgłoszenie Nr P-395565 z dnia 07.07.2011 r.
9. „Sposób wytwarzania 3-podstawionych cykloalk-2-enonów”
Autorzy: Marian Mikołajczyk, Maciej Mikina
Zgłoszenie Nr P-395623 z dnia 11.07.2011 r.
10. „Zastosowanie soli fosfoniowych”
Autorzy: Piotr Balczewski, Barbara Nawrot, Marcin Cieślak, Julia Kaźmierczak-Barańska
Zgłoszenie Nr P-395749 z dnia 25.07.2011 r.
11. „Sposób wytwarzania polimerów cyklicznych estrów, eterów i acetalu metodą polimeryzacji kationowej w masie”
Autorzy: Stanisław Penczek, Przemysław Kubisa, Tadeusz Biedroń
Zgłoszenie Nr P-396073 z dnia 24.08.2011 r.
12. „Zastosowanie warstw parylenu w analizie”

Autorzy: Marek Potrzebowski, Anna Sroka-Bartnicka, Beata Miksa, Marek Sochacki, Andrzej Nosal
Zgłoszenie Nr P-396074 z dnia 24.08.2011 r.

13. „Modyfikowana kompozycja zawierająca polimery laktydy oraz sposób jej wytwarzania”
Autorzy: Marcin Kowalczyk, Ewa Piórkowska-Gałęska, Andrzej Gałęski, Andrzej Pawlak, Mirosław Pluta, Sławomir Dutkiewicz, Tadeusz Fiszer, Zdzisław Młodzikowski, Karolina Grzebieniak
Zgłoszenie Nr P-396772 z dnia 25.10.2011 r. wspólne z Instytutem Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi (30%)

14. „Sposób wytwarzania policyklicznych, skondensowanych węglowodorów aromatycznych i heteroaromatycznych”
Autorzy: Piotr Bałczewski, Agnieszka Bodzioch, Joanna Skalik
Zgłoszenie Nr P-396700 z dnia 19.10.2011 r.

Zgłoszenia patentowe dokonane za granicą w 2011 r.

1. Zgłoszenie europejskie Nr EP 11460010 z dnia 06.03.2011 r. pt.: "All-polymer fibrillar nanocomposites and metod for manufacture thereof" - (ze zgłoszenia w UP RP P-390607 z dnia 04.03.2010)
Autorzy: Kinga Jurczuk, Andrzej Gałęski, Ewa Piórkowska-Gałęska

Rozwój kadry naukowej

W 2011 nadano stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych następującym osobom:

Mieczysław H. Mazurek	Funkcyjne polisiloksany w syntezie polimerów i kopolimerów o specjalnych własnościach użytkowych
Tomasz Ruman	Borowe pochodne i analogi nukleozydów i nukleotydów

Obie osoby były spoza CBMiM. Jedna osoba uzyskała stopień doktora habilitowanego w Politechnice Łódzkiej:

Jarosław Błaszczyk	Struktura krystaliczna i molekularna katalitycznych kompleksów pirofosfokinazy 6-hydroksymetylo-7,8-dihydropterynowej (HPPK) i aldolazy dihydroneopterynowej (DHNA), kluczowych enzymów uczestniczących w procesie biosyntezy kwasu foliowego
--------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Stopień doktora nauk chemicznych otrzymali:

Grażyna Anna Mielniczak	Badania nad syntezą fosforoorganicznych pochodnych 1,1-ditlenku 1,2-tiazetydyny
Adrian Krzysztof Zając	Wybrane połączenia siarkoorganiczne z nisko i/lub wysokokoordynacyjnym stereogenicznym atomem siarki
Róża Jadwiga Pęcherzewska	Wpływ inhibitorów białka FHIT na indukcję apoptozy
Magdalena Ozga	Badania nad aktywnością substratową oraz mechanizmem działania hydrolazy Hint1
Anna Agnieszka Sroka-Bartnicka	Badania strukturalne polimerów syntetycznych z wykorzystaniem spektrometrii mas i spektroskopii NMR w ciele stałym
Anna Szeląg	Chemia metaloorganiczna na powierzchni krzemu (SOMC). Synteza funkcyjnych monowarstw

Wszyscy doktoranci byli słuchaczami Studium Doktoranckiego Centrum i pracownikami CBMM PAN.

Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN w 2011 r. liczyło 50 osób i przyjęło 4 nowych uczestników, wykłady w ramach Studium prowadziło 10 pracowników

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

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 2011 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 2011 r. ok. 2 000 analiz ponad 1 400 próbek (w tym ok. 500 próbek z zewnątrz).

Biblioteka

W 2011 zakupiono **35** książek. Biblioteka dysponuje księgozbiorem liczącym **6 035** pozycji.

Bibliotekę odwiedziło ok. 1 000 osób, w tym ok. 100 spoza Centrum. W bieżącej prenumeracie drukowanej było 31 tytułów czasopism krajowych i zagranicznych, zbiór czasopism liczy 10 823 woluminów; zbiory specjalne to 323 woluminy. Wykonano 8 631 stron kopii publikacji naukowych dla pracowników CBMiM PAN; na zewnątrz udostępniono ok. 1 200 stron publikacji naukowych.

Oprócz tradycyjnych czasopism użytkownicy w Centrum oraz w bibliotece mają dostęp online do baz danych różnych wydawców:

- Royal Society of Chemistry (full coll.+ archives)
- Wiley-Blackwell (full collection)
- American Chemical Society (full coll.+ archives)
- Springer (full coll.+ archives)
- Elsevier
- Web of Knowledge
- SCIENCE
- NATURE
- CAS SciFinder
- EBSCO (12 baz, w tym 7 pełnotekstowych)

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. Potrzebowskiego.

Nagrody i wyróżnienia pracowników Centrum:

Prof. dr hab. Józef Drabowicz – medal im. Stanisława Kostaneckiego przyznany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne za wybitne osiągnięcia w chemii organicznej

Prof. dr hab. Andrzej Gałęski - Łódzkie EUREKA, za wkład w rozwój nowoczesnych materiałów polimerowych

dr Agnieszka Bodzioch – nagroda PTChem i firmy SIGMA Aldrich za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie chemii organicznej obronioną w roku 2010

Mgr Katarzyna Trzeciak-Karlikowska - I nagroda za prezentację plakatową „Structure and dynamics of N-terminal sequences of dermorphin neuropeptide in the solid state - NMR spectroscopy versus X-ray crystallography” Konferencja: Multiple faces of chemistry: from Marie Curie to nowadays – Paryż, Francja, 01.02.2011

Mgr Tomasz Pawlak - Nagroda im. Josefa Dadoka za referat "Relativistic DFT study of NMR chemical shifts for selected Pt(II), Pd(II) and Au(III) complexes", Konferencja: 26th Central European NMR meeting – Valtice, Republika Czeska, 1-4 maja 2011

Dr hab. Grzegorz Łapienis - Nagroda Zespołowa Drugiego Stopnia Rektora Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego za cykl publikacji dotyczących izolacji metabolitów z grzybów gatunków *Lentinula edodes* i *Hericium erinaceum* o spodziewanej aktywności przeciwnowotworowej

Mgr Marek Brzeziński - Nagroda (udział w konferencji w USA w 2012 r) za plakat przedstawiony na konferencji: European Science Foundation, Research Networking Programme, P2M, "Precision Polymer Materials" 09-RNP-124 (PESC), 1stP2M Networking Conference w Obernai (Strasbourg), Francja

Dr Małgorzata Baśko - Zaproszenie do przedstawienia wykładu na Rising stars session, The 20th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP'11, 10-15.07.2011, University of Akron, Ohio, USA

Mgr Marta Socka - Zaproszenie do przedstawienia wykładu na Rising stars session, The 20th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP'11, 10-15.07.2011, University of Akron, Ohio, USA

Mgr Grzegorz Krasieński za plakat przedstawiony na konferencji World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2011), Santiago de Compostela, Spain, July 17-22, 2011 "Molecular modeling and DFT studies of the enzyme-catalyzed kinetic resolution"

**SPRAWOZDANIE
Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ**

Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2011 roku

- Scharakteryzowano aktywność hydrolityczną deoksyrybozymów 10-23 zawierających w pozycjach P1, P8 i P1/8 funkcje ditiofosforanową (PS2) i wykazano, że najbardziej aktywny jest enzym P1/8 zawierający funkcje PS2 w pozycji P1 i P8, a jego aktywność jest ponad 30- lub 100-krotnie wyższa niż enzymu niemodyfikowanego, w tych samych warunkach jonowych, odpowiednio w obecności 0,5 mM Mg²⁺ lub 0,05 mM Mn²⁺. (mgr K. Majchrzak)
- W ramach badań nad aktywnością inhibitorową N-acylo-karboksy amidowych pochodnych gemcytabiny w stosunku do wybranych polimeraz DNA wyznaczono wartości IC₅₀ dla siedmiu różnych pochodnych gemcytabiny w reakcji z polimerazami DNA KF(egzo-) i KF(egzo+). Najbardziej korzystne właściwości inhibitorowe wykazał nikotynoamido-tiofosforan gemcytabiny. (mgr A. Pietkiewicz, dr R. Kaczmarek).
- W badaniach nad inhibitorowymi własnościami związku JB419 w stosunku do białka Fhit wykazano, że po wyciszeniu genu Fhit (za pomocą specyficznych siRNA) w komórkach HEK293T nie obserwuje się podwyższonej aktywności kaspazy 8, co potwierdza wcześniejszy wynik, że indukcja apoptozy za pomocą JB419 jest wywoływana jedynie w komórkach Fhit pozytywnych. (dr A. Krakowiak)
- Zbadano oddziaływania oligorybonukleotydów 5'-CGGCudHUUAACCGA (dH - nukleozyd 4-pirymidynonu) i 5'-UCGGUAAAAGCCG (stężenia oligomerów 2 μM, bufor 5 mM MOPS, 1 M NaClO₄, pH 6,8) w obecności kationów Ag⁺ w zakresie stężeń 2-168 μM. Stwierdzono, że obecność jonów srebrowych w stężeniu 2 μM znosi efekt destabilizujący dupleks (ΔTm=10°C) wynikający z obecności pirymidynonu zamiast uracylu. W widmach CD rejestrowanych w wysokich stężeniach Ag⁺ (>14 μM) zaobserwowano bardzo silną zmianę intensywności pasm 220 i 275 nm w kierunku silnie ujemnych wartości Δε, co świadczy o istotnej zmianie konformacji dupleksu. Dla analogicznych oligomerów DNA obserwowane efekty były znacznie słabsze (ΔTm=4°C). (dr M. Janicka, we współpracy z dr hab. E. Sochacką, PŁ).
- Wyzolowano enancjomerycznie czystą (S, S)- 6,6'-bis(metylosulfinylo)-2,2'-bipirydynę z próbek o niższych nadmiarach enancjomerycznych poprzez ich przemywanie mieszaniną heksan-i-PrOH (20:1). (dr B. Bujnicki, prof. J. Drabowicz; współpraca z zespołem prof. A. Rykowskiego).
- Zaobserwowano istotny wpływ czwartorzędowych soli amoniowych na diastereoselekcję addycji fosforynów do n-alkilidenosulfnamidów pochodnych aldehydu benzooesowego. (prof. J. Drabowicz, mgr D. Krasowska, studentka P. Pokora - współpraca z prof. Z. H. Kudzinem).
- Otrzymano po raz pierwszy produkt dialkylowania peri-podstawionego grupami fosfinowymi naftalenu i strukturę potwierdzono za pomocą analizy rentgenostukturalnej (dr K. Owsianik, dr hab. J. Błaszczak, prof. M. Mikołajczyk).
- Udowodniono, że redukcja borowodorem tlenków acyklicznych fosfin prowadząca do odpowiednich P-boranów fosfin, przebiega z inwersją konfiguracji na atomie fosforu (dr M. Kwiatkowska, mgr T. Cierpień, prof. P. Kielbasiński; współpraca: dr hab. M. Cypryk i mgr G. Krasiński).
- Otrzymano dwie grupy soli fosfoniowych wykazujących niezwykle silną aktywność cytotoksyczną przeciw komórkom nowotworowym raka szyjki macicy HeLa i komórkom białaczkowym linii K 562; obie grupy połączeń wykazują zjawisko komplementarności działania względem tych dwóch linii komórkowych (prof. P. Bałczewski we współpracy z ZChB).
- Zastosowano po raz pierwszy kombinację ultradźwięków, pokojowej temperatury i środowiska wodnego w wewnątrzcząsteczkowej reakcji podstawienia elektrofilowego w arenach (dr A. Bodzioch, mgr J. Skalik, prof. P. Bałczewski).
- Wyznaczono współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji tetraetylofosfonianu winylidenu (BF) z kwasem akrylowym (AA). Na podstawie wartości wyznaczonych współczynników obliczono prawdopodobieństwo przyłączenia kwasu akrylowego do rodników AA[•] oraz BF[•]. Wyznaczone wartości prawdopodobieństw umożliwiły opisanie mikrostruktury kopolimeru (rozkładu sekwencji AA w makrocząsteczkach) oraz zmiany rozrzutu tych sekwencji w zależności od stopnia przereagowania komonomerów (J. Pretula, K. Kałużyński, S. Penczek).
- Stwierdzono silny wpływ ścinania mechanicznego na kinetykę krystalizacji zarówno czystego polietylenu jak jego i kompozytów z CaCO₃; do badań używano m.in. promieniowania synchrotronowego (DESY, Hamburg). (J. Bartusik, Z. Bartzak).
- Zbadano właściwości termiczne kompozytów polilaktydu z nanorurkami węglowymi i zależności przewodnictwa elektrycznego od temperatury; stwierdzono nukleujący wpływ nanorurek na PLA i zmiany przewodnictwa, związane z przemianami fazowymi PLA. (Ł. Pietrzak, J.K. Jeszka).
- Zbadano wpływ nanowłókien PTFE na strukturę oraz właściwości termiczne, mechaniczne i reologiczne nanokompozytów polimerowych na bazie LDPE, aPS oraz HDPE. (K. Jurczuk, A. Gałęski).
- Opracowano nową metodę syntezy dwukomponentowych stopów nanocząstek metali szlachetnych (Pd, Ag), których skład jak i właściwości można łatwo programować.
- Opracowano syntezy nowego kopolimeru siloksanosiloksanowego o policyklicznej całkowicie zamkniętej strukturze
- Opracowano syntezy cyklicznych oligosiloksanów z grupami trimetoksylilowymi w organicznych podstawnikach przy pierścieniu siloksanowym.
- Zsyntetyzowano hydrofobowo-hydrofilowe trialkoksylilowe bromki alkiloamoniowe stosowane jako międzyfazowe materiałów sprzęgające.
- Opracowano metody generowania mikroporowatej krzemionki metodą zol-żel z wykorzystaniem poliakrylonitrylu jako traconej matrycy.
- Opracowano sposób wytwarzania powłok laktydowych od powierzchni krzemowych.

- Dokonano parametryzacji podstawowych eksperymentów z zastosowaniem techniki Ultra Fast NMR (^1H , BABA, ^{13}C CP, HETCOR). Zaimplementowano nowe sekwencje pulsowe, m.in. oparte o detekcję odwrotną poprzez akwizycję protonu.
- Potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR (temperaturowe widma ^{13}C CP/MAS) i spektrometrii mas, iż proces termicznego przegrupowania liniowych dipeptydów w ciele stałym do ich cyklicznych analogów może być efektywną metodą syntezy diketopiperazyn.
- Na podstawie zaawansowanych eksperymentów w ciele stałym (^{13}C CP MAS, 2D PASS, ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR, ^1H MAS *Ultra Fast* NMR) oraz obliczeń teoretycznych dokonano uściślenia znanej struktury rentgenograficznej α -L-polilaktydu.
- Dokonano pomiarów czasów korelacji oraz pomiarów zmian przesunięcia chemicznego sygnałów diazobenzokoronandów w widmach ^1H i ^{13}C NMR, indukowanego obecnością wody. Uzyskane dane dają dobrą podstawę do dyskusji na temat wyjaśnienia wpływu wody na preorganizację cząsteczek w rozworze, co w konsekwencji może się przekładać na strukturę tworzonych przez te związki kryształów.
- Przy pomocy obliczeń DFT przypisano skręcalność optyczną do właściwej konfiguracji P-boranu acetoksymetylo(*i*-propoksy)-fenylofosfiny (substratu używanego w modelowych badaniach stereoselektywnej hydrolizy enzymatycznej). Stosując modelowanie molekularne wyjaśniono różnice w selektywności enzymu CAL-B w katalitycznej hydrolizie tlenku i P-boranu acetoksymetylo(*i*-propoksy)-fenylofosfiny.
- Opracowano algorytm MC realizujący budowę kopolimeru dwuskładnikowego o zadanym składzie i gradiencie składu wzdłuż łańcucha i zadanym DPn i określonym rozkładzie długości łańcuchów, oraz zadanej statystyce tworzenia sekwencji, a także algorytm cięcia statystycznego takiego kopolimeru. Posiadany algorytm pozwala przewidywać widmo MALDI produktów, także z uwzględnieniem składu izotopowego cząsteczek.
- Zbadano wpływ orientacji rozwarstwionego montmoryllonu na krystalizację nanokompozytów opartych o polipropylen izotaktyczny (E. Szkudlarek, E. Piórkowska-Gałęska).
- Zbadano wpływ ograniczeń przestrzennych na krystalizację polietylenu pod wysokim ciśnieniem (K. Zapała, E. Piórkowska-Gałęska).

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Bioorganicznej

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

1.1 Synteza P-modyfikowanych analogów nukleotydów i oligonukleotydów.

1.2 Oddziaływania analogów nukleotydów i oligonukleotydów z DNA, RNA, wybranymi białkami i syntetycznymi polimerami.

1.3. Analogi nukleotydów, nukleotydów i oligonukleotydów w biologii syntetycznej i komórkowej.

1.1 Synteza P-modyfikowanych analogów nukleotydów i oligonukleotydów.

We współpracy z Dr Xianbinem Yangiem (AM Biotechnologies, LLC, Houston, Texas) przygotowano serię DNAzymów zawierających w pozycjach P1, P8 i P1/8 funkcje ditiofosforanową (PS2). Scharakteryzowano aktywność hydrolityczną tych deoksyrybozymów i wykazano, że najbardziej aktywny jest enzym P1/8 zawierający funkcję PS2 w pozycji P1 i P8, a jego aktywność jest ponad 30- lub 100-krotnie wyższa niż enzymu niemodyfikowanego, w tych samych warunkach jonowych, odpowiednio w obecności 0,5 mM Mg²⁺ lub 0,05 mM Mn²⁺. (K. Majchrzak)

1.2 Oddziaływania analogów nukleotydów i oligonukleotydów z DNA, RNA, wybranymi białkami i syntetycznymi polimerami.

Kontynuowano badania nad inhibitorowymi własnościami związku JB419 w stosunku do białka Fhit. W roku sprawozdawczym wykazano, że po wyciszeniu genu Fhit (za pomocą specyficznych siRNA) w komórkach HEK293T nie obserwuje się podwyższonej aktywności kaspazy 8, co potwierdza wcześniejszy wynik, że indukcja apoptozy za pomocą JB419 jest wywoływana jedynie w komórkach Fhit pozytywnych. (A. Krakowiak)

W ramach badań nad aktywnością inhibitorową N-acylo-karboksy amidów gemcytabiny w stosunku do wybranych polimeraz DNA wyznaczono wartości IC50 dla siedmiu różnych pochodnych gemcytabiny w reakcji z polimerazami DNA KF(egzo-) i KF(egzo+). Najbardziej korzystne właściwości inhibitorowe wykazał nikotynoamido-tiofosforan gemcytabiny. (A. Pietkiewicz, R. Kaczmarek).

W 2008r. wykazano, że startery zawierające funkcję SP-tiofosforanową w reakcji elongacji łańcucha z polimerazą Pfu(egzo+) dają produkt najbardziej specyficzny i o najwyższej czystości. W celu zbadania możliwości wykrywania pojedynczych mutacji (SNP, Single Nucleotide Polymorphism) w matrycy DNA z wykorzystaniem starterów zawierających modyfikację tiofosforanową rozpoczęto badania nad wpływem obecności i stereochemii funkcji tiofosforanowej znajdującej się w ostatnim od 3'-końca wiązaniu internukleotydowym oligonukleotydu DNA na jego funkcję jako startera w reakcji elongacji łańcucha katalizowanej za pomocą polimeraz DNA Pfu(egzo+) oraz Pfu(egzo-). (A. Pietkiewicz).

1.3. Analogi nukleotydów, nukleotydów i oligonukleotydów w biologii syntetycznej i komórkowej.

Zsyntetyzowano dwa fluorescencyjne analogi związku JB419 (eteno-JB419 i bis-eteno-JB419), wykazujące maksimum absorpcji w widmie fluorescencyjnym przy długości fali ok. 413 nm. Związki te były jednak znacznie słabszymi fluoroforami niż eteno-dATP i w eksperymentach komórkowych (HEK293) nie dawały dostatecznie mocnego sygnału, pozwalającego na ocenę wewnątrzkomórkowej lokalizacji związku JB419. Badane analogi nie były cytotoksyczne dla komórek HL-60. (R. Kaczmarek, R. Pęcherzewska).

W ramach współpracy z IBM PAN w Łodzi (prof. Z. Leśnikowski), kontynuowano badania nad wpływem klastrów karboranylowych na właściwości fizykochemiczne i biologiczne dupleksów siRNA. Wykazano, że większość dupleksów zachowała swoją aktywność wyciszającą. Niewielką utratę aktywności zaobserwowano dla dupleksów posiadających resztę karboranylową na 3'-końcu nici sensowej. Wykazano, że związki modyfikowane resztą karboranylową są bardziej lipofilowe niż związki niemodyfikowane. Nie zaobserwowano istotnych różnic w wartościach temperatur mięknięcia dupleksu niemodyfikowanego oraz dupleksów, w których modyfikacja z grupą karboranylową umieszczona została na końcu 5' nici sensowej oraz na końcu 3' nici antysensowej. Potwierdzono, że grupa karboranylowa nie ułatwia transportu dokomórkowego dupleksów siRNA, zarówno bez, jak i w obecności czynnika transfekcyjnego. (A. Kwiatkowska, B. Nawrot).

Kontynuowano badania nad selekcją modyfikowanych cząsteczek siRNA o podwyższonej zdolności do allelo-specyficznego wyciszania genu kodującego zmutowaną formę Preseniliny 1 w obecności natywnego genu PS-1. Badano siRNA zawierające w pozycji P9 serię modyfikowanych nukleozydów takich jak: s2m5U, s2Um, Um, s2U (odpowiednie amidofosforyny modyfikowanych nukleozydów zostały zsyntetyzowane w Zespole dr hab. Elżbiety Sochackiej, Instytut Chemii Organicznej PŁ). Wykazano, że nukleozyd „G-clamp” obecny w siRNA niewiele zmienia aktywność wyciszającą i dyskryminację pomiędzy wyciszeniem genu zmutowanego i brakiem wyciszenia genu dzikiego. Jedynie modyfikacja „G-clamp” umieszczona w centralnej domenie dupleksu siRNA w znaczący sposób hamuje aktywność wyciszającą dupleksu siRNA. Modyfikacja „G-clamp” na 5'- końcu nici sensowej nie wpływa na aktywność wyciszającą a dupleks dysocjuje w sposób synchroniczny. (A. Paduszyńska, M. Sobczak, B. Mikołajczyk).

Dla DNAzymów 10-23 zawierających stereozdefiniowane ugrupowanie tiofosforanowe w pozycji P1, P8 lub P1/8 określono ich aktywność w zależności od rodzaju i stężenia kofaktora - jonu Mg^{2+} , Mn^{2+} i Ca^{2+} . Wykazano, że szybkość hydrolizy substratu RNA jest najwyższa w obecności Mn^{2+} , a najwolniejsza w obecności jonów Ca^{2+} . (K. Majchrzak).

Badania pozaplanowe:

We współpracy z lekarzem med. B. Michalskim kontynuowano badania mające na celu ocenę wpływu adipokin w surowicy krwi u pacjentów z zespołem metabolicznym na przebieg ostrego zespołu wieńcowego, w powiązaniu z wybranymi markerami procesu zapalnego. Badania dotyczą pacjentów ze szpitala im. dr Wł. Biegańskiego w Łodzi. Technika cytometrii przepływowej wykonano kolejną serię badań oznaczania poziomu białka CRP i adiponektyny u łącznie 150 pacjentów oraz 6 innych białek (OPG, IL-6, rezystyna, leptyna, MPO i MCP-1) u łącznie 110 pacjentów. (Ł. Pęczek).

Zbadano oddziaływanie oligorybonukleotydów 5'-CGGCUdHUUAACCGA (dH=nukleozyd z pirymidynonem jako zasadą heterocykliczną) i 5'-UCGGUUAAGCCG (stężenia oligomerów 2 μ M, bufor 5mM MOPS, 1M $NaClO_4$, pH 6,8) w obecności kationów Ag^+ w zakresie stężeń 2-168 μ M. Stwierdzono, że obecność jonów srebrnych w stężeniu 2 μ M znosi efekt destabilizujący dupleks ($\Delta T_m=10^\circ C$) wynikający z obecności pirymidynonu zamiast uracylu. W widmach CD rejestrowanych wysokich stężeniach Ag^+ (>14 μ M) obserwowano bardzo silną zmianę intensywności pasm 220 i 275 nm w kierunku silnie ujemnych wartości $\Delta\epsilon$, co świadczy o istotnej zmianie konformacji dupleksu. Dla analogicznych oligomerów DNA obserwowane efekty były znacznie słabsze ($\Delta T_m=4^\circ C$). (M.Janicka).

Zbadano trwałość termodynamiczną dupleksów utworzonych przez oligorybonukleotydy 5'-CGGCUU*UUAACCGA (U*=S2U, U lub H2U) i matryce 5'UCGGUUA(A lub G)AGCCG-3' w buforze 10 mM PO_4^{3-} , 50 mM NaCl, pH 7,0 i wyznaczono parametry termodynamiczne procesu ich dysocjacji. Stwierdzono, że para S2U/A stabilizuje dupleks, natomiast S2U/G zmniejsza jego trwałość. Pary H2U/A i H2U/G destabilizują dupleksy o 2,3 i $7^\circ C$ w stosunku do pary kanonicznej U/A. (M.Janicka)

Przeprowadzono krystalizację DNAzemu wykorzystując zestaw odczynników JBScreen Nuc-Pro firmy Jena Biosciences dedykowany krystalizacji kwasów nukleinowych i ich kompleksów z białkami. Zestaw ten zawiera 96 wytypowanych warunków krystalizacji. Krystalizację przeprowadzono w dwóch wariantach, dla stężenia DNAzemu 2mM i 4mM, w temperaturze 281 K. Do chwili obecnej otrzymano kryształy dla trzech warunków krystalizacji, jednak ze względu na niską trwałość kryształów nie otrzymano dla nich danych dyfrakcyjnych. (dr R. Dolot)

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Heteroorganicznej

2. Chemia organicznych związków fosforu, siarki i innych heteroatomów

2.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.

2.2 Achiralne i chiralne reagenty i katalizatory heteroorganiczne w syntezie produktów biologicznie czynnych.

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

2.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

2.5. Nowe materiały do zastosowań w organicznej elektronice.

2.1 Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.

Kontynuowano badania nad otrzymaniem cyklicznych soli bis-fosfoniowych 1,8-bis-(difenylfosfino)naftalenu będących potencjalnymi substratami w syntezie reaktywnych ylidów fosforowych. Po raz pierwszy otrzymano produkt dialkylowania peri-podstawionego grupami fosfinowymi naftalenu a jego struktura została potwierdzona za pomocą analizy rentgenostrukturalnej (dr K. Owsianik, dr hab. J. Błaszczak, prof. M. Mikołajczyk).

Zakończono prace nad stereoselektywną i asymetryczną syntezą obydwu enancjomerów 2-metoksy-2-tio-1,3,2-oxazafosforinanu. Zostały one przekształcone w odpowiednie sole tetrametyloamoniowe, które są prekursorami całej gamy strukturalnie zróżnicowanych pochodnych oksazafosforinanu. Pełne wyniki zostały opublikowane w *Tetrahedron* (dr J. Łuczak, prof. M. Mikołajczyk).

Kontynuowano, przy współpracy z zespołem prof. A. Rykowskiego z UHP 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. Opracowano procedurę izolacji enancjomerycznie czystej (S, S)-6,6'-bis(metylosulfinylo)-2,2'-bipirydyny z próbek o niższych nadmiarach enancjomerycznych poprzez ich przemywanie mieszaniną heksan-i-PrOH (20:1) (dr B. Bujnicki, Y. Samir - stażysta z NRC w Kairze, prof. J. Drabowicz).

Kontynuując we współpracy z zespołem prof. Z.H. Kudzina z UŁ badania nad chemią kwasów aminofosfonowych, zaobserwowano istotny wpływ czwartorzędowych soli amoniowych na diastereoselekcję addycji fosforanów do n-alkilidenosulfamidów pochodnych aldehydu benzoowego (mgr D. Krasowska, studentka P. Pokora, prof. J. Drabowicz).

2.2 Achiralne i chiralne reagenty i katalizatory heteroorganiczne w syntezie produktów biologicznie czynnych.

W ramach współpracy z grupą prof. J. Kępczyńskiego z Wydziału Biologii Uniwersytetu Szczecińskiego została opracowana synteza nowych pochodnych chromanu, tricyklicznych nienasyconych laktonów, (3a,4-dihydrofuro[2,3-c]chromen-2-onów i 4,5-dihydronaphtho[2,1-b]furan-2(3aH)-onów). W syntezie tej została wykorzystana sekwencja reakcji: estryfikacji racemicznych i optycznie czynnych α -hydroksyketonów kwasami fosfonokarboksyłowymi i następczej reakcji HWE zamykania pierścienia. Otrzymane związki są analogami strukturalnymi 3-metyl-2H-furo[2,3-c]piran-2-onu, który jest aktywnym czynnikiem stymulującym kiełkowanie nasion różnych roślin uprawnych i obecnie ich aktywność w stosunku do nasion roślin z rodziny psiankowatych jest badana przez grupę wymienionych powyżej biologów (dr hab. E. Krawczyk-Sójka, dr M. Koprowski)

Kontynuowano badania nad stereochemią cykloaddycji (3,4,5-trimetoksyfenylo)izobenzofuro [5,6-d][1,3]dioksolu w celu otrzymania wszystkich izomerów cykloadduktu oraz otrzymania z nich na drodze krótkiej syntezy izomeru kwasu turiferowego, czyli epi-turiferowego (dr M. Koprowski, prof. P. Bałczewski).

Zakończono prace nad asymetryczną syntezą fosfoemeriaminy. W celu ostatecznego potwierdzenia struktury tego związku wykonano badania rentgenograficzne chlorku fosfoemeriaminy, które wykazały, że krystalizuje on w postaci zwitterionu z protonem pochodzącym od jednej z grup hydroksyloowych, powiązany z I-rzędową grupą aminową i 1.5 atomem Cl (jednym przy grupie trimetyloamoniowej i jednym wspólnym dla dwóch cząsteczek w sieci krystalicznej). (dr P. Łyżwa, dr hab. J. Błaszczak, prof. M. Mikołajczyk)

Przygotowano wniosek patentowy dotyczący związku i metody syntezy fosfoemeriaminy (zgłoszenie patentowe nr P-395565). Opracowano metodę asymetrycznej syntezy obu enancjomerów nieznanych do tej pory kwasów [(3E)-2-amino-4-fenylo-3-buten-1-yl]fosfonowych, która polega na nukleofilowej addycji anionu

metanofosfonianu dietylu do (+)-(S)- i (-)-(R)-cynamonylideno-p-toluenosulfonamidu i kwasowej hydrolizie pojedynczych diastereoizomerów utworzonych adduktów. (dr P. Łyżwa, prof. M. Mikołajczyk).

Zakończono badania nad syntezą czwartorzędowych związków heteroniowych - fosfoniowych i amoniowych, które poddano badaniom elektrochemicznym, testom (eko)fitotoksyczności i cytotoxyczności we współpracy z zespołami AJD w Częstochowie, Uniwersytetu Łódzkiego, i CBMiM PAN. W szczególności, przeprowadzono badania nad toksycznością soli amoniowych zawierających grupę metylotiometylową. We współpracy z AJD zakończono badania nad eko(fito)toksycznością chlorku 1-(metylotiometylo)-3-n-butylomidazoliowego wykazując jego niewielką potencjalną toksyczność dla lądowych roślin wyższych, przy czym toksyczne oddziaływanie badanej substancji uzależnione było głównie od zastosowanego stężenia. Największe stężenie badanych związków, niepowodujące wyraźnego obniżenia wschodów i wzrostu (NOEC), określono na poziomie 400 mg/kg suchej masy gleby, natomiast najmniejsze stężenie, powodujące obniżkę wzrostu/wschodów roślin (LOEC), wynosiło 800 mg odpowiedniej substancji na kg suchej masy gleby. Ciecz jonowa nie wykazała niekorzystnego wpływu na zdolność kiełkowania nasion. We współpracy z UŁ, chlorek 1-(metylotiometylo)chinoliniowy poddano reakcji elektrochemicznego utleniania, określając produkty tej reakcji a zarazem możliwy sposób utylizacji i eliminacji ze środowiska wodnego całej grupy soli amoniowych zawierających funkcję metylotiometylową. (prof. P. Bałczewski).

We współpracy z Zakładem Chemii Bioorganicznej CBMiM PAN wykazano brak cytotoxyczności grupy soli amoniowych zawierających funkcję N-metylotiometylową, dzięki czemu można będzie wykorzystać te sole, jako molekularne bionośniki. W wyniku tej samej współpracy zsyntezowano dwie grupy soli fosfoniowych wykazujących niezwykle silną aktywność cytotoxyczną przeciw komórkom nowotworowym raka szyjki macicy HeLa i komórkom białaczkowym linii K 562. Obie grupy połączeń wykazały zjawisko komplementarności działania względem tych dwóch linii komórkowych. Wyniki badań zostały ochronione prawnie poprzez zgłoszenie patentowe krajowe (zgłoszenie patentowe Nr P-395749). (prof. P. Bałczewski).

Zakończone zostały stereokontrolowane syntezy usztywnionych analogów kwasu (2S)-2-amino-4-fosfonobutanowego (L-AP4), podstawowego agonisty metabotropowych receptorów glutaminowych III grupy: trans-(2S,1'R,2'S)- i (2S,1'S,2'R)-2-(2'-fosfonocyklopropylo) glicyny (PCG-2) i (PCG-1). Podstawą syntezy była opracowana przez nas wcześniej stereoselektywna metoda otrzymywania funkcjonalizowanych fosfonocyklopropanów, stosując enancjomerycznie czyste α -forylowe sulfotlenki winylowe. Natomiast funkcja aminokwasowa wprowadzona została z wykorzystaniem reakcji Streckera. Addycja [EtAl(O-i-Pr)CN], do odpowiedniej sulfoniminy prowadząca do aminonitrylu, prekursora PCG-2 zachodziła z indukcją 43% de, natomiast w przypadku syntezy bardziej aktywnego agonisty PCG-1, nadmiar diastereomeryczny wyniósł 71.4%. Prosta hydroliza, bez stosowania toksycznych związków umożliwiającą otrzymanie pożądaných aminokwasów stanowi dodatkowy walor zastosowanej metody. Powyższa metodologia została zastosowana również do syntezy odpowiednich fenylowych analogów (2S,1'S,2'R,3'S)-2-(2'-fosfono-3'-fenylocyklopropylo)glicyny (PPCG-1) i (2S,1'R,2'S,3'R)-2-(2'-fosfono-3'-fenylocyklopropylo) glicyny (PPCG-2). W tym celu, jako związki wyjściowe wykorzystano odpowiednie izomery S i R sulfotlenku E-(1-dimetoksyfosforylo-2-fenyl)winylowo p-tolilowego. W tym przypadku indukcja asymetryczna w reakcji Streckera nie zależała od użytego diastereomeru sulfoniminy i w obu przypadkach wyniosła 50% (prof. W.H. Midura, dr J. Krysiak, mgr A. Rzewnicka).

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

Podjęto realizację kolejnego zadania badawczego polegającego na syntezie nowego ylidu sulfoniowego z podstawnikiem ferrocenylowym. W tym celu, w wyniku reakcji odpowiednich tioli z alkoholem ferrocenylowym wobec HBF_4 , zsyntetyzowano dwa siarczki: ferrocenylowo t-butyłowy i ferrocenylowo fenylowy (prof. W. H. Midura).

W ramach współpracy z zespołem prof. J-P Majorala. (Laboratorium Chemii Koordynacyjnej w Tuluzie) kontynuowane były badania nad zastosowaniem kompleksów nowych ligandów azotowo-fosforowych o ogólnym wzorze $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$, oraz $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})(\text{OPh})_2$, gdzie $\text{R}=\text{Ph}$, NEt_2 , PTA w reakcjach katalitycznych. Kompleksy metaloorganiczne powyższych ligandów ze związkami miedzi, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, stosowane były jako katalizatory w reakcji sprzęgania Sonogashiry pomiędzy jodobenzenem a 4-etynylotoluenem. Badana była także reakcja Baylisa-Hillmana pomiędzy 4-nitrobenzaldehydem a 2,3-ykloheksenonem przy zastosowaniu nowych układów metaloorganicznych – ligand/ TiCl_4 . Najwyższą wydajność produktu (69%) osiągnięto stosując ligand $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})(\text{OPh})_2$ oraz TiCl_4 (w ilości 1:1) Kontynuowane były prace nad syntezą amidów kwasu fenylooctowego w reakcji benzyloaminy i 2-fenyletanolu stosując katalizator rutenowy $[\text{Ru}(\text{p-cymen})\text{Cl}_2]_2$. (Powyższe prace były kontynuacją badań prowadzonych w roku 2010 w celu osiągnięcia lepszych wydajności reakcji). Zastosowaliśmy także nasze ligandy w kompleksach z $[\text{Ru}(\text{p-cymen})\text{Cl}_2]_2$ w procesie izomeryzacji alkoholi allilowych w obecności Cs_2CO_3 Ponieważ wydajności reakcji nie są zadowalające dalsze badania optymalizacji warunków reakcji

(ilości używanego katalizatora, temperatury oraz doboru rozpuszczalnika) będą kontynuowane (dr M. Zabłocka).

2.4 Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych.

Kontynuując badania nad zjawiskiem tzw. „promiskuityzmu katalitycznego enzymów”, sprawdzono możliwość zastosowania enzymów hydrolitycznych do katalizowania sprzężonej addycji typu Michaela do nienasyconych układów sulfinylowych. Stwierdzono, że katalizowana lipazami addycja benzenotiolu do sulfotlenku fenyloowo winylowego, prowadzona w warunkach kinetycznego rozdziału, przebiega wyłącznie w etanolu, jako medium reakcyjnym dając, oprócz nieprzereagowanego substratu, produkt addycji, sulfotlenek fenyloowo 2-fenylotioetylowy z dobrymi wydajnościami. W żadnym innym rozpuszczalniku organicznym nie obserwowano oczekiwanej reakcji. Niestety, zarówno nieprzereagowany substrat jak i otrzymany produkt addycji, nigdy nie były enancjomerycznie wzbogacone, co stanowiło pewne zaskoczenie w świetle uzyskanych wcześniej wyników prowadzonej w obecności lipaz w warunkach kinetycznego rozdziału reakcji benzenotiolu z S-tlenkiem 2-[2'-(5,5-dimetylo-1,3,2-dioksaforinanylo)-2,3-didehydrotiolanu, w której otrzymano zarówno nieprzereagowany substrat jak i odpowiedni addukt o nadmiarach enancjomerycznych do 26%. (mgr L. Madalińska, dr M. Kwiatkowska, prof. P. Kielbasiński).

Przeprowadzone przez prof. M. Cypryka i mgr. G. Krasieńskiego obliczenia teoretyczne dotyczące modelowania molekularnego katalizowanej lipazą CAL-B hydrolizy tlenków i P-boranów acetoksymetylofosfin zasugerowały, iż ustalone przez nas poprzednio (opublikowane w roku 2006) absolutne konfiguracje substratów i produktów były niewłaściwe. W celu ostatecznego rozstrzygnięcia problemu przeprowadzono korelację chemiczną P-boranów i tlenków w/w fosfin. Potwierdzono prawidłowość obliczeń teoretycznych. Pozwoliło to na ustalenie, iż redukcja borowodorem acyklicznych tlenków fosfin przebiega z inwersją konfiguracji na atomie fosforu, a więc z przeciwną stereochemią niż opisana w literaturze analogiczna redukcja cyklicznych tlenków fosfin (wyniki opublikowano w *Tetrahedron: Asymmetry*). Rezultat ten umożliwił ostateczne ustalenie stereochemii katalizowanej lipazami hydrolizy tlenków i P-boranów acetoksymetylofosfin, przebiegającej w warunkach kinetycznego rozdziału. Okazało się, że zarówno tlenki jak i analogiczne P-borany fosfin są związane w podobny sposób w centrum aktywnym lipazy (dr M. Kwiatkowska, mgr T. Cierpiat, prof. P. Kielbasiński).

W celu doświadczalnego potwierdzenia wniosków uzyskanych w wyniku powyższych obliczeń teoretycznych, dotyczących sposobu wiązania w centrach aktywnych lipaz tlenków i P-boranów fosfin, prowadzone były próby krystalizacji kompleksów enzymów hydrolitycznych z odpowiednimi ligandami heteroorganicznymi dla potrzeb rentgenowskiej analizy strukturalnej. Przeprowadzono próby krystalizacyjne dla lipaz: CRL (*Candida rugosa* lipase), CAL-B (*Candida antarctica* lipase type B), i AK-AMANO, w obecności enancjomerów tlenku i P-boranu izopropoksyfenylohydroksymetylofosfiny. Krystalizacje prowadzono tradycyjnie stosowanymi metodami dyfuzji par w wiszących kroplach. Stosowano stężenia enzymu 10-15 mg/mL oraz dwukrotny nadmiar molowy ligandu. Jako składniki roztworów krystalizacyjnych przetestowano kilka typowych soli nieorganicznych, buforów i czynników strącających, stosując różne zakresy stężeń i różne proporcje poszczególnych składników. Testowane warunki krystalizacji nie doprowadziły dotychczas do otrzymania kryształu kompleksu białka nadającego się do badań rentgenograficznych, natomiast zaobserwowany stan precypitacji materiału w poszczególnych kroplach krystalizacyjnych wskazał możliwe kierunki optymalizacji procesu (dr hab. J. Błaszczak).

2.5. Nowe materiały do zastosowań w organicznej elektronice.

Odkryto, że opracowana w naszym Zakładzie, wewnątrzcząsteczkowa modyfikacja reakcji Friedela-Craftsa O-blokowanych diarylometanoli, posiadających dwie kwasowo labilne grupy funkcyjne, może być wykonana w kwasowych warunkach prowadzenia reakcji, w rozpuszczalnikowych mediach reakcyjnych zawierających duże ilości wody lub samą wodę i w bardzo łagodnych warunkach. Odkryto również, że reakcja ta może być wspomagana ultradźwiękami. Należy podkreślić, że podobne reakcje podstawienia elektrofilowego nigdy nie były przeprowadzane w środowisku wodnym lub z udziałem ultradźwięków, a zastosowana pokojowa temperatura prowadzenia reakcji należy do najłagodniejszych warunków jakie kiedykolwiek zastosowano w tego typu reakcjach. Osiągnięcie to będzie praktycznie wykorzystane w syntezie materiałów do zastosowań w organicznej elektronice i optoelektronice. Wyniki badań zostały ochronione prawnie poprzez zgłoszenie patentowe krajowe (zgłoszenie patentowe Nr P-396700). (A. Bodzioch, J. Skalik, P. Bałczewski)

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Polimerów

3. Chemia polimerów syntetycznych i biopolimerów

3.1. Polimeryzacja z otwarciem pierścienia monomerów oxocyklicznych. Badania porównawcze mechanizmu polimeryzacji wobec katalizatorów i/lub inicjatorów zawierających i niezawierających atomy metali.

3.2. Polimery o zróżnicowanej topologii. Polimery gwiaździste i supramolekularne agregaty polimerów.

3.3. Liniowe i szczepione kopolimery otrzymywane z pochodnych kwasów fosforu.

3.4. Procesy polimeryzacji w cieczach jonowych.

3.5. Procesy kopolimeryzacji ϵ -kaprolaktonu i laktydu.

3.1 Polimeryzacja z otwarciem pierścienia monomerów oxocyklicznych. Badania porównawcze mechanizmu polimeryzacji wobec katalizatorów i/lub inicjatorów zawierających i niezawierających atomy metali.

W ramach trwającej od kilku lat współpracy naukowej pomiędzy Zakładem Chemii Polimerów CBMiM oraz Polymer Chemistry Research Group kierowanym przez prof. Filipa Du Prez prowadzono prace dotyczące wykorzystania polimeryzacji jonowej cyklicznych eterów i estrów oraz metod polimeryzacji stopniowej a także tzw. chemii kombinatoryjnej („click chemistry”) do syntezy sfunkcjonalizowanych poliuretanów. Polimeryzacją jonową cyklicznych monomerów od lat zajmujemy się w CBMiM zaś grupa badawcza z Gandawy posiada doświadczenie w zakresie syntezy poliuretanów oraz tzw. „click” reakcji. W etapie pracy dotyczącej okresu sprawozdawczego jako oligodiolu do syntezy poliuretanów zastosowano oligomeryczny poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) sfunkcjonalizowany na końcach łańcucha jednostkami eteru glicydyloowo-propargylowego (GPE), który został wcześniej zsyntetyzowany w CBMiM z zastosowaniem kationowej polimeryzacji wg mechanizmu Aktywowanego Monomeru (AM) z handlowo dostępnych polidioli kaprolaktonu jako inicjatorów polimeryzacji GPE W Gandawie wykonano szereg polikondensacji stosując jako diole kopolimery PCL-GPE oraz butanodiol i heksametyleno diizocyjanian, w wyniku których otrzymano poliuretany różniące się masami molowymi oraz zawartością grup alkinowych. W kolejnym etapie otrzymane sfunkcjonalizowane poliuretany poddano reakcji addycji ze związkami zawierającymi ugrupowanie –SH czyli tzw. reakcji „thiol-yne”. Powstające poliuretany oraz produkty funkcjonalizacji związkami tiolowymi analizowano metodami ^1H NMR oraz SEC.

3.2 Polimery o zróżnicowanej topologii. Polimery gwiaździste i supramolekularne agregaty polimerów.

Rozpoczęto syntezy gwiaździstych (6, 16 może również 32 ramiennych) poli-L- i poli-D-laktydów zakończonych aktywnymi grupami końcowymi zdolnymi do agregacji. Jako inicjatory zostały użyte wielofunkcyjne związki o dendrymerycznych strukturach. Otrzymano polilaktydy gwiaździste o długości ramion około 15 jednostek mleczanowych tak aby udział grup końcowych był znaczący. Rozpoczęto badania nad tworzeniem agregatów liniowo-gwiaździstych i gwiaździsto-gwiaździstych polilaktydów zakończonych grupami kwasowymi z różnymi aminami (np. diaminopirydyną czy polietyloiminą). Powstałe struktury badano stosując SEC, MALDI-TOF, DSC, IR. Zbadana zostanie trwałość tych supramolekularnych układów w zależności od składu, stężenia, pH, itd... Rozpoczęto wstępne badania właściwości agregatów polimerów gwiaździstych zakończonych grupami kwasowymi z różnymi kationami metali, np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} . Przeprowadzone zostaną analizy powstałych struktur (SEM, DSC i pomiary lepkości) oraz badanie właściwości stereokompleksów PLA gwiaździstych wspomagane grupami końcowymi.

Kontynuowano rozpoczęte w poprzednim roku badania agregacji polimerów ϵ -kaprolaktonu zakończonego z jednej strony łańcucha różną liczbą grup karboksylowych. Proces agregacji śledzono poprzez pomiar zmian lepkości roztworów badanych polimerów w czasie. Stwierdzono, że oprócz liczby grup karboksylowych na szybkość procesu agregacji mają wpływ: topologia polimeru, stężenie roztworu polimeru oraz nadmiar zastosowanej soli metalu w stosunku do grup karboksylowych. Obok użytego we wcześniejszych badaniach tlenku wapnia, do agregacji wykorzystano tlenki magnezu, cynku, baru. Stwierdzono największą szybkość agregacji w przypadku jonu Ca^{2+} , najmniejszą - jonu Ba^{2+} .

Badano właściwości termiczne materiałów polimerowych otrzymanych po odparowaniu i wysuszeniu agregujących polimerów. Stwierdzono, że nie różnią się znacząco od właściwości wyjściowych, nie zagregowanych polimerów CL zakończonych grupami –COOH.

3.3 Liniowe i szczepione kopolimery otrzymywane z pochodnych kwasów fosforu.

Badano kopolimeryzację tetraetylofosfonianu winylidenu (BF) z octanem winylu (VAc) oraz z kwasem akrylowym (AA).

Kopolimeryzacja BF z VAc. Proces prowadzono w ampułach próżniowych w 80°C, bez rozpuszczalnika, wobec AIBN jako inicjatora. Bez względu na wyjściowy stosunek stężeń komonomerów $[VAc]_0 / [BF]_0$ (od 0,5 do 80), otrzymano kopolimer ściśle przemiennej $-(BF-VAc)_n-$ o masie molowej nie przekraczającej 5000. Zostało to ustalone na podstawie analizy widm 1H , ^{31}P i ^{13}C NMR oraz spektrogramów masowych MALDI-TOF. Badanie przebiegu reakcji w czasie ($[VAc]_0/[BF]_0 \approx 1$) wykazało, że obydwa monomery zużywają się w procesie kopolimeryzacji z taką samą szybkością. Widma masowe MALDI TOF umożliwiły identyfikację grup końcowych makrocząsteczek, co z kolei pozwoliło zaproponować przypuszczalny przebieg reakcji.

Kopolimeryzacja BF z AA. Reakcję prowadzono w identycznych warunkach jak opisano dla BF z VAc. W tym procesie otrzymuje się makrocząsteczki, w których jednostki $-(BF)-$ przedzielone są sekwencjami drugiego monomeru. Udział jednostek $-(BF)-$ w kopolimerze zależy od wyjściowego stosunku stężeń komonomerów. Strukturę kopolimeru ustalono na podstawie analizy widm ^{31}P NMR rejestrowanych wobec standardu zewnętrznego (kwas tert- butylofosfonowy) oraz widm 1H NMR. Masy molowe otrzymanych produktów, wyznaczone metodą GPC mieściły się w zakresie $5 \cdot 10^4 \div 2 \cdot 10^5$.

Metodą Finemana-Rossa wyznaczono współczynniki reaktywności w kopolimeryzacji BF z AA. Na podstawie wartości wyznaczonych współczynników obliczono prawdopodobieństwo przyłączenia kwasu akrylowego do rodników $AA\cdot$ oraz $BF\cdot$. Wyznaczone wartości prawdopodobieństw umożliwiły opisanie mikrostruktury kopolimeru tj. oszacowanie rozkładu sekwencji AA w makrocząsteczkach oraz zmiany rozrzutu tych sekwencji w zależności od stopnia przereagowania komonomerów.

Hydroliza grup estrowych. Grupy estrowe obecne w jednostkach strukturalnych kopolimerów $-(BF-VAc)_n-$ oraz $-(BF-(AA)_m)_n-$ usuwano metodą hydrolizy kwasowej. Struktury otrzymanych nowych kopolimerów (polikwasów) opisano na podstawie analizy widm 1H , ^{13}C i ^{31}P NMR.

3.4. Procesy polimeryzacji w cieczach jonowych.

W poprzednich latach opracowano metodę otrzymywania polimerów (oligomerów) tlenku etylenu zawierających na jednym z końców łańcucha grupę cieczy jonowej. Nawiązano współpracę z Katedrą Chemii i Technologii Politechniki Warszawskiej (dr Ewa Zygadło-Monikowska) w celu zbadania możliwości ich wykorzystania jako składników stałych elektrolitów. Zachęcające wyniki skłoniły zespół Politechniki Warszawskiej (z udziałem zespołu Centrum) do złożenia wniosku o finansowanie projektu badawczego: „Ciecze jonowe zawierające grupy oligooksyetylenowe jako składniki elektrolitów w bateriach litowo-jonowych” który w 2011 r został zakwalifikowany do finansowania (NCN: UMO-2011/01/8/STS/06292). W bieżącym roku optymalizowano metody syntezy w większej skali (do 100g) produktów o różnej długości łańcucha poli(tlenku etylenu) zawierających różne aniony. Prace te będą w przyszłym roku kontynuowane w ramach projektu.

3.5. Procesy kopolimeryzacji ϵ -kapolaktonu i laktydu.

Prowadzono porównawcze badania syntezy kopolimerów ϵ -kapolaktonu (CL) i L,L-laktydu (LA) w procesach jednoczesnej polimeryzacji CL i LA oraz w wyniku wymiany segmentalnej homopolimerów PCL i PLA. Porównano efektywność obydwu procesów prowadzonych wobec oktanianu cyny i silnych nukleofilów azotowych.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Fizyki Polimerów

4. Fizyka polimerów i właściwości układów wieloskładnikowych

4.1 Właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych-nanokompozyty i polimery krystalizujące.

4.2 Zestawienie polimerów w kontakcie z innymi materiałami.

4.3 Wytwarzanie i badanie właściwości nanoskopowych warstw wybranych materiałów organicznych i kompozytów z udziałem nanorurek węglowych.

4.1 Właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych - nanokompozyty i polimery krystalizujące.

Rozpoczęto badania nad deformacją plastyczną w jednoosiowo rozciąganych polimerach, uprzednio krystalizowanych izotermicznie. Na przykładach polipropylenu i polietylenu stwierdzono występowanie zjawiska kawitacji, którego skala zależy od warunków krystalizacji.

Kontynuowano badania właściwości mechanicznych i procesów deformacji nanokompozytów i nanohybrid organiczno-nieorganicznych, w tym hybrydy polipropylenu i POSS. Badania wykazały, że modyfikacja PP za pomocą rozproszonego molekularnie POSS nie powoduje znaczącej modyfikacji właściwości mechanicznych materiału.

Zbadano efekty topograficzne (przy użyciu SEM i AFM) modyfikacji kompozytów folii poliamidowych pulsami promieniowania laserowego. Zaproponowano mechanizm degradacji powierzchni folii charakteryzujący się powstawaniem struktur przypominających erozję skał pod wpływem opadów atmosferycznych. Wyniki badań opisano w publikacji w Surface Coatings Technology.

We współpracy z Instytutem Włókiennictwa w Łodzi, zbadano wpływ nanocząstek Al_2O_3 i SiO_2 nanoszonych metodą zol-żel na powierzchnię włókien w tkaninach bawełnianych i bawełniano poliestrowych na ich odporność na ścieranie. Wyniki przedstawiono w formie posteru na konferencji PAT oraz opisano w publikacjach w JAPS i Fibers&Textiles in Eastern Europe.

4.2 Zestawienie polimerów w kontakcie z innymi materiałami.

Kontynuowano badania lokalnej mikroorientacji krystalitów polimeru w pobliżu granic międzyfazowych i jej wpływu na właściwości mechaniczne polimeru i procesy deformacji. W szczególności rozpoczęto badania przebiegu krystalizacji i powstającej mikrostruktury w układach polimer-napełniacz poddanych działaniu sił ścinających przed rozpoczęciem krystalizacji. Do badań używano m.in. promieniowania synchrotronowego (DESY, Hamburg). Stwierdzono silny wpływ ścinania na kinetykę krystalizacji zarówno czystego polietylenu jak jego i kompozytów z $CaCO_3$.

Zaobserwowano nukleujące działanie nanorurek węglowych na zimną krystalizację PLA, wraz ze wzrostem zawartości nanorurek obniża się temperatura krystalizacji i zawęża zakres temperatur, w których próbki krystalizują.

Zbadano wpływ nanowłókien PTFE na strukturę oraz właściwości termiczne, mechaniczne i reologiczne nanokompozytów polimerowych na bazie LDPE, aPS oraz HDPE.

Wielowarstwowe folie o strukturze kanapkowej, zawierające 2 amorficzne polimery, poliwęglan i polistyren, zostały wytworzone metodą współwytłaczania w Case Western Reserve University, Ohio. Metoda ta pozwala na uzyskanie warstw o grubości nawet kilku nanometrów. W celu zbadania dynamiki molekularnej owych obiektów, zastosowano technikę Solid State Nuclear Magnetic Resonance. Wykonano również pomiary typu Dielectric Relaxation Spectroscopy. Uzyskano informacje o dynamice zarówno poliwęglanu jak i polistyrenu w zależności od temperatury w wielowarstwowych filmach. Projekcje F1 z eksperymentu PILGRIM pokazują, iż powyżej T_g polistyrenu, poliwęglan w wielowarstwowych filmach staje się bardziej elastyczny, chociaż ciągle jest on w stanie szklistym. Dzięki Dielectric Relaxation Spectroscopy uzyskano dowód, iż wielowarstwowe filmy PC/PS nie zachowują się jak zwykły układ addytywny dwuskładnikowy. Przeprowadzono również modelowanie odpowiedzi dielektrycznej układów wielowarstwowych zakładając addytywność i porównano z wynikami eksperymentów. Nie uzyskano identycznych rezultatów, co jest dowodem na istnienie warstwy międzyfazowej o innych niż poszczególne składniki właściwościach.

4.3 Wytwarzanie i badanie właściwości nanoskopowych warstw wybranych materiałów organicznych i kompozytów z udziałem nanorurek węglowych.

Kontynuowano badania nad właściwościami cienkich warstw półprzewodników organicznych o specyficznej budowie: dyskotyczna grupy mezogeniczna – pochodna ftalocyjaniny - przyłączona jako grupa boczna do łańcucha polisiloksanowego (synteza: T. Ganicz, CBMM). Metodami DSC i TOA (analiza termooptyczna) zbadano krystalizację podczas nanoszenia cienkich warstw z roztworu i przejścia do fazy krystalicznej ze stanu stopionego. Wyniki badań opisano w publikacji przyjętej do druku w eXPRESS Polymer Letters oraz przedstawiono w formie posterów na konferencjach międzynarodowych.

Rozpoczęto badania nad otrzymywaniem, metodą zone casting, silnie zorientowanych warstw zsyntezowanego w Japonii półprzewodnika organicznego 2,7-dioctyl[1]benzotieno[3,2-b][1] benzotiofen (C8-BTBT) charakteryzującego się dużą ruchliwością ładunku. Zbadano morfologie warstw metodą AFM i scharakteryzowano przejścia fazowe w cienkich warstwach metodą TOA.

Dokonano ostatecznej korekty publikacji nt. nieliniowych właściwości optycznych silnie zorientowanych warstw (otrzymywanych metodą zone casting) z kompleksu inkluzyjnego perhydrotrifenylen-N,N-dimetylo-4(4-nitrofenylazo)anilina (PHTP-DNAA).

Opracowano do publikacji wyniki badań nad wpływem wilgotności na właściwości elektryczne i strukturę krystaliczną mikrokryształów soli bis(etylenedioksy)tetratriafulwalenu (BEDO).

Kontynuowano badania kompozytów polilaktydu (PLA) z nanorurkami węglowymi, wytwarzanych przez dyspersję nanorurek i mieszanie z polimerem w roztworze, a następnie szybkie zestalenie mieszaniny. Zbadano właściwości termiczne otrzymanych kompozytów (metodą DSC) oraz zależność własności elektrycznych od temperatury. Stwierdzono, że obecność nanorurek nie ma wpływu na temperaturę zeszklenia, ani na temperaturę topnienia polilaktydu w kompozytach. Stwierdzono bardzo słabą zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury oraz wyraźne zmiany przewodnictwa w zakresie nieco powyżej T_g, a następnie w zakresie, w którym następuje zimna krystalizacja. Zmiany te przypisano reorganizacji matrycy, co powoduje niewielkie zwiększanie barier między nanorurkami.

Kontynuowano badania wewnątrzcząsteczkowego sieciowania makromolekuł metodą symulacji komputerowej. Zbadano wpływ sposobu generacji rodników na strukturę powstającego nanożelu i porównano z doświadczeniem. Pokazano, że w przypadku krótkiego czasu generacji powstają głównie niewielkie pętle, natomiast powolna generacja prowadzi do tworzenia dużych pętli i bardziej zwartej struktury nanogelu. Wyniki przedstawiono w formie referatu na konferencji PAT 2011 w Łodzi.

Zbadano wpływ podstawników na właściwości fizykochemiczne w roztworze i w stanie stałym nowootrzymanych węglowodorów heteroaromatycznych (we współpracy z ZChH). Stwierdzono istotny wpływ podstawników na widma UV oraz fluorescencję, zwłaszcza w fazie stałej oraz na krystaliczność otrzymanych warstw. Zaobserwowane różnice powiązano z przekrywaniem się orbitali π oraz gęstościami elektronów w tych orbitalach. Wyniki przedstawiono na Zjeździe PTCh w Lublinie.

Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Inżynierii Materiałów Polimerowych

5. Inżynieria makromolekularna

5.1 Badania polimerów w obszarach międzyfazowych (synteza, właściwości i oddziaływania z strukturami zewnętrznymi).

5.2 Nanocząstki do zastosowań medycznych.

5.3 Materiały polimerowe i hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne do zastosowań w inżynierii tkankowej – biodegradowalne materiały poliestrowe i materiały zawierające mezoporowate układy krzemionkowe na rusztowania do regeneracji/wytworzenia tkanki kostnej.

5.4 Chemia i technologia materiałów krzemoorganicznych – organosilany zawierające grupy funkcyjne w rodniku organicznym, wzmocnienie odporności mechanicznej kauczuków silikonowych, polimery siloksanowe rozpuszczalne w wodzie, depolimeryzacja odpadów silikonowych, krzemoorganiczne układy zol-żel, siloksany o strukturze klatkowej.

5.1 Badania polimerów w obszarach międzyfazowych (synteza, właściwości i oddziaływania z strukturami zewnętrznymi).

W ramach badań układów międzyfazowych otrzymano:

Bromki trimetoksylilopropylo(alkilo)amoniowe jako preparaty hydrofobowo-hydrofilowe. Określono wpływ długości łańcucha alkilowego na wiązanie materiałów mineralnych z asfaltem. Wykonano syntezę optymalnego preparatu w skali półtechnicznej (1 kg).

Przeprowadzono syntezę mikroporowatej krzemionki metodą zol-żel z różnych preparatów zolowych. Żelowanie prowadzono wobec akrylonitrylu, którego polimeryzację inicjowano wolnorodnikowo. Metoda ta pozwoliła na otrzymanie izolowanych mikrocząstek krzemionki w matrycy polimeru, którą następnie karbonizowano i kalcynowano w zakresie temperatur 250 – 700°C.

Uzyskano kompozyty polilaktyd/krzemionka/krzem. Prowadząc polimeryzację laktydy od powierzchni hydrofilowej (OH, Sn(Oct)₂) oraz modyfikowanej CaH₂. Wykazano (elipsometria) możliwość uzyskiwania cienkich warstw biodegradowalnego polimeru o grubości do 70 nm.

5.2 Nanocząstki do zastosowań medycznych.

Opracowano nową metodę syntezy dwukomponentowych stopów nanocząstek metali szlachetnych (Pd, Ag) opartą na dekompozycji karboksylanów srebra i octanu plalladu w warunkach termolizy i w obecności gazowego wodoru pod podwyższonym ciśnieniem jako czynnika redukującego. Skład nanocząstek jak i ich właściwości można łatwo programować. Nanocząstki charakteryzują się rozkładem rozmiarów w zakresie 2-5 nm, stabilizowane są chemicznie zaadsorbowanymi grupami karboksylowymi tworzącymi mostkowe wiązania dwuatomowe COO-Ag i/lub COO-Pt oraz ligandami aminowymi. Poszukiwania bimetalicznych nanoukładów o programowanym składzie i określonym rozkładzie rozmiarów ma na celu otrzymanie materiałów do konstrukcji sensorów o zastosowaniach biochemicznych.

Zbadano procesy samoorganizacji liniowych kopolimerów blokowych zawierających bloki polilaktydowe (PLLA i PDLA) oraz bloki poliglicydyłowe (w tym modyfikowane przez wprowadzenie do grup bocznych grup aminowych i karboksylowych) od budowy (budowa chemiczna bloków i ich ciężary cząsteczkowe).

5.3 Materiały polimerowe i hybrydowe materiały organiczno-nieorganiczne do zastosowań w inżynierii tkankowej – biodegradowalne materiały poliestrowe i materiały zawierające mezoporowate układy krzemionkowe na rusztowania do regeneracji/wytworzenia tkanki kostnej.

Przeprowadzono prace w zakresie otrzymywania sfunkcjonalizowanych monomerów cyklosiloksanowych do zastosowania w syntezie liniowych polisiloksanów o strukturze drabinkowej. Monomery te posiadają funkcje alkoksylilowe lub silanolowe oraz reaktywne podstawniki boczne, które będą modyfikowane w kolejnych etapach badań. Przygotowywane materiały będą wykorzystane jako podłoża w hodowlach komórkowych.

5.4 Chemia i technologia materiałów krzemoorganicznych – organosilany zawierające grupy funkcyjne w rodniku organicznym, wzmocnienie odporności mechanicznej kauczuków silikonowych,

polimery siloksanowe rozpuszczalne w wodzie, depolimeryzacja odpadów silikonowych, krzemoorganiczne układy żoź-żel, siloksany o strukturze klatkowej.

Opracowano syntezę cyklicznych oligosiloksanów zawierających dużą liczbę grup metoksyililowych w rodnikach organicznych związanych z krzemem. W syntezie tej wykorzystano reakcję tiolo-enową 3-merkaptopropylotrimetoksyilanu z cyklicznymi oligometylowinylosiloksanami, która zachodzi z prawie teoretyczną wydajnością. W ten sposób można uzyskać n-oligomer zawierający 3n reaktywnych grup metoksyililowych. Te cykliczne oligomery będą wykorzystane do sieciowania kauczuków silikonowych i syntezy reaktywnych żeli.

Przeprowadzono badania struktury polimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji 2,4,6,8-tetrametylotetrasiloksanu. Wykazano, że są one kopolimerami siloksanowosiloksanowymi o policyklicznej i w pełni zamkniętej strukturze. Kopolimery te mogą być stosowane jako prekursorzy materiałów ceramicznych SiCO oraz materiałów hybrydowych z materiałami organicznymi.

Przeprowadzono syntezę polisiloksanu zawierającego grupę imidazolową podłączoną poprzez węgiel do rodnika organicznego związanego z krzemem. Kwas urakonikowy poddano reakcji z chlorkiem tionylu, a otrzymany chlorek tego kwasu sprzęgano z 3-aminopropylowymi grupami bocznymi w polisiloksanie otrzymując polimer podstawiony w grupach propylowych przy krzemie grupą C4-imidazolową przyłączoną poprzez mostek alkenoamidowy. Polimer ten będzie wykorzystany do modyfikacji powierzchni. Otrzymano także polimer siloksanowy z bocznymi grupami N-imidazolowymi, który został zastosowany jako nośnik katalizatorów w ramach współpracy z Uniwersytetem Wrocławskim.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych

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

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

6.2 Zastosowania spektroskopii MRJ i spektrometrii mas w badaniach materiałów 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 spektrometrii mas.

a) Ultra Fast MAS NMR

Prace metodologiczne nad zastosowaniem spektroskopii NMR w badaniach układów biologicznych dotyczyły głównie możliwości wykorzystania eksperymentów rejestrowanych w warunkach ultra szybkiego wirowania próbki pod kątem magicznym (Ultra Fast MAS NMR). W wyniku stosowania ekstremalnie szybkiej rotacji próbki następuje efektywne uśrednienie homojądrowych sprzężeń ^1H - ^1H , które odpowiadają za znaczne poszerzenia sygnałów w standardowych widmach ^1H MAS NMR, co z kolei uniemożliwia ich precyzyjną interpretację. Widma ^1H NMR rejestrowane w warunkach UF MAS charakteryzują się niemożliwą do uzyskania do tej pory szerokością połówkową linii rezonansowych stąd widma substancji w fazie stałej, zbliżone są jakością i rozdzielczością do widm uzyskiwanych w cieczy. Dzięki temu, możliwa jest pełna implementacja technik wykorzystywanych w badaniach próbek ciekłych do pomiarów w fazie stałej. Ponadto uzyskanie efektywnych warunków cross-polaryzacji oraz heterojądrowego odsprzęgnięcia spinów staje się możliwe w bardzo łagodnych warunkach. Niezbędne moce nie przekraczają kilku watów, co z kolei umożliwia wprowadzenie technik selektywnego wzbudzenia spinów do pomiarów prowadzonych w fazie stałej. W technice UF MAS NMR równie istotnym elementem jest wielkość rotora i masa próbki, wynosząca przy obecnych rozwiązaniach technologicznych zaledwie kilka mg, co otwiera nowe możliwości dla spektroskopii NMR w badaniach nie tylko układów biologicznych, ale też związków, których synteza sprawia wiele trudności. Prace wstępne polegały na parametryzacji podstawowych eksperymentów (^1H , BABA, ^{13}C CP, HETCOR). Skalibrowano pulsy ^1H , ^{13}C , ^{15}N oraz określono optymalne warunki Hartmanna-Hahna. Spełnianie tych warunków było niezbędne do zaimplementowania nowych sekwencji pulsowych, m.in. opartych o detekcję odwrotną. Wykonano serię eksperymentów inv-HETCOR-CP i inv-HETCOR-INPT dla próbki tyrozyny wzbogaconej izotopami ^{13}C i ^{15}N oraz dla fosfotreoniny jako układów modelowych .

b) Analiza substratów do syntezy aktywnych składników leków.

W okresie sprawozdawczym zajmowaliśmy się badaniem substratów wykorzystywanych w syntezie linezolidu. Linezolid to syntetyczny lek przeciwbakteryjny z grupy oksazolidynonów stosowany w leczeniu infekcji wywołanych przez bakterie paciorkowca i gronkowca złocistego. Obiektem prowadzonych badań były dwa analogi, posiadające w swej budowie charakterystyczne dla linezolidu heterocykliczne pierścienie: morfoliny i oksazolidynonu oraz dwie różne grupy funkcyjne związane z drugim z wymienionych pierścieni (grupa hydroksylowa i azydkowa). Podczas próby scharakteryzowania tych związków zarejestrowano widma spektrometrii mas stosując jako technikę jonizacji, jonizację elektronami (EI), w których zaobserwowano znaczne różnice w ich fragmentacji. Procesem, który charakteryzuje oba analogi linezolidu jest fragmentacja związana z pierścieniem morfoliny, jednak intensywności pików w widmach MS, odpowiadające powstałym jonom, wskazują, przewagę tego procesu dla związku z grupą hydroksylową, dla którego jest to jedyny proces fragmentacji. Związek, w którym z pierścieniem oksazolidynonowym związana jest grupa azydkowa, wykazuje znacznie mniejszą trwałość w stosowanych warunkach jonizacji. Charakterystyczne dla tego analogu są fragmentacje związane z pierścieniem oksazolidynonowym, czego nie zaobserwowano dla związku z grupą hydroksylową. Obserwacje te przyczyniły się do podjęcia próby opracowania dokładnych ścieżek fragmentacji wymienionych związków. W tym celu zarejestrowano widma jonów metastabilnych, stosując techniki łączonego skanowania oraz wykonano pomiary dokładnych mas interesujących jonów fragmentacyjnych. Zaproponowany mechanizm fragmentacji zostanie skonfrontowany z obliczeniami teoretycznymi w programie Gaussian. Podjęto też próbę określenia stereochemii badanych układów za pomocą spektroskopii NMR. Otrzymano pochodne estrowe modelowych układów z kwasem Moshera i przeprowadzono analizę oddziaływań ^1H - ^{19}F zaobserwowanych w eksperymencie ^1H - ^{19}F HOESY.

c) Analiza produktów termicznych przemian dipeptydów w fazie stałej.

W fazie ciekłej i gazowej procesem, zachodzącym podczas ogrzewania liniowych peptydów jest proces zamykania łańcucha peptydowego (cyklizacja), któremu towarzyszy zwykle eliminacja cząsteczki wody. Produktami powstałymi w efekcie cyklizacji są heterocykliczne diketopiperazyny (DKT). Wiedza na temat tego typu procesów w ciele stałym jest bardzo ograniczona. W naszych badaniach wykazaliśmy, że proces cyklizacji może zachodzić w sieci krystalicznej poniżej temperatury topnienia próbki. Celem prowadzonych badań było potwierdzenie, iż proces termicznego przegrupowania liniowych dipeptydów może być efektywną i wysoce stereoselektywną metodą syntezy. Do badań wykorzystano trzy różne dipeptydy: Phe-Phe, Asp-Phe(OMe) znany jako aspartam, oraz Tyr-Ala, które poddano kontrolowanemu procesowi ogrzewania.

Proces cyklizacji formy liniowej wymienionych związków obserwowano za pomocą widm ^{13}C NMR w ciele stałym i potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, rejestrując widma FAB (Fast Atom Bombardment) zarówno w trybie jonów dodatnich jak i ujemnych. W celu potwierdzenia składu elementarnego powstałych układów cyklicznych, wykonano pomiary wysokorozdzielcze pików odpowiadających protonowanym cząsteczkom diketopiperazyn. Badania poszerzono również o analizę z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. Differential Scanning Calorimetry, DSC) oraz mikroskopii elektronowej (ang. Scanning Electron Microscopy, SEM).

6.2 Zastosowania spektroskopii MRJ i spektrometrii mas w badaniach materiałów polimerowych.

Przedmiotem prowadzonych badań była analiza L-polilaktydu (PLLA) oraz jego kompozytów z nanorurkami modyfikowanymi grupami hydroksylowymi. PLLA występuje w postaci trzech podstawowych form polimorficznych: 1) forma a o strukturze helisy 103, 2) forma b o strukturze helisy 31 oraz 3) forma g o strukturze antyrównoległej helisy 31. Nasze działania zmierzały do udokładnienia struktury rentgenograficznej formy a L-polilaktydu opisaną przez Wasanasuka i współpracowników w 2011r. w „Macromolecules”, z zastosowaniem metody zwanej krystalografią NMR. Krystalografia NMR to sposób postępowania stosowany dla ustalenia struktury związku chemicznego przy użyciu kombinacji metod, takich jak NMR w ciele stałym i rentgenografia proszkowa, które dodatkowo są wspomagane obliczeniami teoretycznymi z uwzględnieniem periodyczności sieci krystalicznej (metodami GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Waves)). Warto podkreślić, że krystalografia NMR nie była dotychczas stosowana w badaniach struktur polimerowych. Na podstawie precyzyjnych pomiarów przesunięć chemicznych jąder ^{13}C (technika ^{13}C CP MAS) wraz z ich anizotropią (technika 2D PASS) oraz obliczeń teoretycznych dokonano udokładnienia znanej struktury rentgenograficznej a-L-polilaktydu. Uzyskane wyniki potwierdzono za pomocą eksperymentów ^1H - ^{13}C FSLG HETCOR, które pozwoliły na określenie korelacji proton-węgiel oraz ^1H MAS Ultra Fast NMR, które dały możliwość uzyskania bardzo wysokiego stopnia rozdzielczości dla widm protonowych przy prędkości wirowania próbki pod kątem magicznym do 60 kHz. Dzięki wykonanym pomiarom zaobserwowano niewielkie (0,7-0,5 ppm) zróżnicowanie sygnałów dla protonów, co potwierdziło wcześniejsze przypuszczenia, że za efekt różnicowania się sygnałów na widmach NMR polilaktydu mogą odpowiadać oddziaływania pomiędzy dwoma helisami. Podjęto również próby określenia dynamiki wewnątrz- i międzycząsteczkowej polimeru na podstawie serii eksperymentów NMR typu PISEMA (Polarization Inversion Spin Exchange at the Magic Angle) oraz CODEX (Center-band Only Detection of EXchange) w różnych temperaturach. Wstępnie uzyskane wyniki sugerują, że grupy metinowe w badanych układach są znacznie usztywnione, natomiast grupy metylowe wykonują dynamiczne obroty wokół własnej osi. Taka analiza dynamiki molekularnej może znacznie pomóc wyjaśnić sposób międzycząsteczkowego organizowania się polilaktydów w struktury o określonej topologii. Badania dynamiki molekularnej za pomocą wyżej wymienionych technik przeprowadzono również dla układów poliwęglanowo (PC) polistyrenowych (PS) folii. Badania te miały na celu określenie wpływu temperatury na wzajemne międzywarstwowe oddziaływania pomiędzy PC oraz PS.

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

W ostatnich latach wiele uwagi poświęcono makrocząsteczkom jako obiecującym systemom rozpoznawania molekularnego, które odpowiednio zaprojektowane i zmodyfikowane mogą służyć jako nośniki transportujące różnego rodzaju substraty, stanowić wydajne i selektywne katalizatory, a także brać udział w rozpoznawaniu centrów chiralności w innych cząsteczkach, np. w syntezie asymetrycznej. Większość z tych układów już posiada dobrze zdefiniowane centra stereogeniczne, ale istnieją również związki achiralne zdolne do tworzenia chiralnych makrocykli poprzez samoorganizację w fazie stałej. Przykładem takich połączeń są właśnie diazobenzokoronandy. Związki te należą do grupy achiralnych makrocyklicznych systemów, które ze względu na unikalne własności stereochemiczne spowodowane przestrzenną budową cząsteczki charakteryzują się tzw. chiralnością planarną. Diazobenzokoronandy poprzez specyficzne oddziaływania z wbudowaną cząsteczką rozpuszczalnika mogą tworzyć chiralne

kryształy. Za pomocą zaawansowanych eksperymentów NMR dokonano pomiarów czasów korelacji oraz pomiarów zmian przesunięcia chemicznego w widmach ^1H i ^{13}C , indukowanego obecnością wody. Uzyskane dane dają dobrą podstawę do dyskusji na temat wyjaśnienia wpływu wody na preorganizację cząsteczek w rozworze, co w konsekwencji może się przekładać na strukturę tworzonych przez te związki kryształów. Rentgenografia substancji sproszkowanych wykorzystywana jest do wstępnej selekcji próbek, analizy procesów przemian fazowych związanych z migracją wody lub cząsteczek organicznych uwięzionych w sieci krystalicznej.

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Modelowania Komputerowego

7. Modelowanie komputerowe procesów chemicznych

7.1 Teoretyczne badania mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie.

7.2 Teoretyczne badania mechanizmów katalizy.

7.3 Modelowanie metodą Monte Carlo złożonych układów kopolimeryzacyjnych.

7.4 Modelowanie tworzenia kopolimerów o różnej architekturze.

7.1 Teoretyczne badania mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie.

Prowadzono badania reakcji nukleofilowego podstawienia przy krzemie w oligosiloksanach z uwzględnieniem *explicite* cząsteczek rozpuszczalnika metodami ONIOM i dynamiki molekularnej. W wyniku tych prac zoptymalizowano parametry pola siłowego dla wymienionych metod do obliczeń siloksanów.

7.2 Teoretyczne badania mechanizmów katalizy.

Zbadano za pomocą modelowania molekularnego oddziaływania chiralnych estrów kwasów fosfinowych z lipazą *Candida Rugosa*. Enzym ten jest znany jako efektywny katalizator stereoselektywnej hydrolizy/estryfikacji estrów. Obliczenia wykonano metodą mechaniki molekularnej AMBER. Najpierw wyznaczono metodą DFT brakujące parametry AMBER dla substratów - pochodnych P-O i P-boranowych. Następnie zadokowano odpowiednie stereoizomery substratów w centrum aktywnym enzymu i na podstawie względnych energii porównano trwałość otrzymanych analogów stanów przejściowych, względne szybkości reakcji i wyjaśniono większą selektywność hydrolizy estrów fosfinowych w porównaniu z pochodnymi P-boranowymi.

7.3 Modelowanie metodą Monte Carlo złożonych układów kopolimeryzacyjnych.

Badania dotyczące kopolimeryzacji prowadzone są w dużej części w ramach grantu kierowanego przez S. Sosnowskiego (p. sprawozdanie z grantu N204 342837). W ramach badań statutowych przygotowujemy algorytm MC, który realizowałby prawidłowo modelowanie kopolimeryzacji przebiegającej z wymianą segmentalną, przy jednoczesnym czasowym "usypianiu" aktywnych centrów. Jako pewien rodzaj potwierdzenia poprawności będzie doprowadzenie do zgodności obliczania tych parametrów kopolimeryzacji, które można uzyskać z integracji równań różniczkowych (udziały diad), korzystając z obu metod.

7.4 Modelowanie tworzenia kopolimerów o różnej architekturze.

W ramach tego tematu prowadzono modelowanie otrzymywania produktu - kopolimeru gwiazdzisto-podobnego zawierającego ramiona z politlenku etylenu i rdzeń zawierający struktury cykliczne zbudowany ze spolimeryzowanych jednostek diepoksydu - na drodze reakcji prekursora - żyjących łańcuchów politlenku etylenu (sole sodowe i potasowe MPEG) z diepoksydem. Badano również kompleksowanie przez taki kopolimer kationów sodowych.

W ramach tematu zaczęto badać możliwość analizy budowy kopolimerów przy pomocy MALDI po statystycznym pocięciu łańcuchów. Opracowano algorytm MC realizujący budowę kopolimeru dwuskładnikowego o zadanym składzie i gradiencie składu wzdłuż łańcucha i zadanym DP_n i określonym rozkładzie długości łańcuchów (unimolekularny lub Poisson), oraz zadanej statystyce tworzenia sekwencji (bezlądna lub przewaga diad homo, albo hetero), a także algorytm cięcia statystycznego takiego kopolimeru. Posiadany już algorytm analizy symulowanych łańcuchów kopolimeru pozwala przewidywać widmo MALDI produktów, również z uwzględnieniem składu izotopowego cząsteczek (implementacja znanego algorytmu symulacji widm MALDI).

Wstępne wyniki pozwalają twierdzić, że analiza MALDI kopolimeru po statystycznym pocięciu (np. częściowej hydrolizie) pozwala nie tylko odróżnić kopolimer gradientowy od niegradientowego ale także scharakteryzować typ kopolimeru gradientowego (rodzaj statystyki i parametry gradientu).

Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów

8. Struktura materiałów opartych o polimery

8.1 Kompozyty i nanokompozyty polimerowe.

8.2 Krystalizacja w nanowarstwach.

8.1 Kompozyty i nanokompozyty polimerowe.

Kontynuowano badania krystalizacji nanokompozytów izotaktycznego polipropylenu (PP) z modyfikowanym organicznie montmoryllonitem (o-MMT) kompatybilizowanych PP szczepionym bezwodnikiem maleinowym. Badano wpływ orientacji rozwarstwowanego o-MMT na krystalizację, zarówno statyczną jak i indukowaną odkształceniem ścinającym. Stopiony PP ochładzano z szybkością $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do 145°C i krystalizowano izotermicznie w warunkach statycznych lub poddając przez 10 s odkształceniom ścinającym z szybkościami od 2 do 40 s^{-1} . Stopień krystaliczności mierzono metodą depolaryzacji światła, a skrytalizowane próbki, po ochłodzeniu, badano metodami rentgenowskimi. Badano w ten sposób próbki, w których nie było pre-orientacji o-MMT oraz próbki, w których pre-orientacja o-MMT (współczynnik Hermansa 0,6) została osiągnięta poprzez poddanie nanokompozytu odkształceniu ścinającemu w 170°C przez 10 min. z szybkością 50 s^{-1} . Wykonano także dodatkowe doświadczenia, w czasie których skrytalizowane pod wpływem odkształcenia ścinającego próbki, ogrzewano do stopienia, ochładzano i krystalizowano ponownie. Taka historia termiczna zapewnia relaksację orientacji makrocząsteczek PP, natomiast płytki o-MMT pozostawały zorientowane. Nie stwierdzono znaczącego wpływu orientacji glinki na krystalizację PP, ani statyczną ani pod wpływem odkształceń ścinających, jak również na orientację kryształów PP. Zatem orientacja o-MMT powstająca pod wpływem odkształceń ścinających nie przyczynia się do przyspieszenia krystalizacji ani do orientacji fazy krystalicznej, inaczej niż jest to przedstawiane w literaturze.

8.2 Krystalizacja w nanowarstwach.

Kontynuowano badania krystalizacji w warunkach silnych ograniczeń przestrzennych. Badano krystalizację polietylenu dużej gęstości (HDPE) w nanowarstwach o grubości od 10 do 80 nm, w układach wielowarstwowych z poliwęglanem (PC) w temp. 235°C pod ciśnieniem 480 MPa. W takich warunkach badany HDPE krystalizuje w formie pseudoheksagonalnej, w postaci domen o grubości ok. 250 nm. Zatem krystalizacja w warstwach o grubości 80 nm lub mniejszej przebiega w warunkach silnych ograniczeń przestrzennych. Przy tym, PC charakteryzuje się wysoką temperaturą zeszklenia, pod ciśnieniem atmosferycznym ok. 150°C , wyższą niż temperatura topnienia HDPE. Próbki wielowarstwowych układów poddawano najpierw działaniu wysokiego ciśnienia, 480MPa, a potem ogrzewano do 235°C , aby zaszła transformacja rombów krysztalów HDPE do formy pseudoheksagonalnej bez stopienia, co mogłoby spowodować rozpad nanowarstw na krople. Próbki wygrzewano w 235°C przez godzinę a potem ochładzano, po czym zmniejszono ciśnienie. Podczas ochładzania zachodzi transformacja fazy pseudoheksagonalnej do formy rombowej. Badano właściwości termiczne oraz strukturę nanowarstw metodami rentgenowskimi przed i po wygrzewaniu pod wysokim ciśnieniem. Kryształy HDPE w nanowarstwach wykazywały orientację, z płaszczyznami krystalograficznymi (200) równoległymi oraz (110) pod kątem ok. $60-70^{\circ}$ do powierzchni międzyskładnikowych, podobnie jak zaobserwowano to uprzednio dla układów wielowarstwowych HDPE z polistyrenem. Po wygrzewaniu pod wysokim ciśnieniem orientacja kryształów uległa zmianie. Pojawiła się frakcja kryształów z płaszczyznami krystalograficznymi (200) nachylonymi pod kątem $50-60^{\circ}$ do powierzchni międzyskładnikowych oraz z płaszczyznami (110) nachylonymi pod kątem $70-80^{\circ}$ do tych powierzchni. Badania właściwości termicznych pokazały, że stopień krystaliczności zależał od grubości nanowarstw i zmieniał się w granicach od 54 do 89%. We wszystkich układach kryształy pogrubily się do ok. 40-50 nm, jakkolwiek w najcieńszych warstwach pozostała frakcja kryształów o grubości ok 16 nm. Otrzymane wyniki wskazują na silny wpływ ograniczeń przestrzennych na pogrubianie się kryształów w fazie pseudoheksagonalnej HDPE.

REALIZACJA GRANTÓW

Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych MNiSW oraz NCN

Określono genotyp *H. pylori* u pacjentów zainfekowanych i oceniono skuteczność eradykacji u pacjentów poddanych antybiotykoterapii, a następnie metodami biologii molekularnej oznaczono poziom ekspresji wybranych genów w bioptatach pobranych przed i po eradykacji bakterii i wykazano, że poziom ekspresji genów supresorowych FHIT i WWOX jest statystycznie podwyższony po usunięciu bakterii ($p < 0,05$). Grant MNiSW nr N402 307336 (prof. dr hab. Barbara Nawrot)

Stwierdzono, że ze wzrostem liczby jednostek LNA w nici 2'-OME-RNA (od 3 do 5) wzrasta trwałość heterodupleksów zarówno z [Mix-PS]-DNA, jak i [All-R_p-PS]-DNA, przy czym różnice temperatur mięknienia (ΔT_m) dla dupleksów [Mix-PS]-DNA z udziałem nici z LNA wynosiły: 19°C dla Mix-PS/LNA3; 24°C dla Mix-PS/LNA4 i 27°C dla Mix-PS/LNA5, a dla dupleksów [All-R_p-PS]-DNA różnice te wynosiły 7°C dla R_p-PS/LNA3, 28°C dla R_p-PS/LNA4 i ΔT_m 34°C dla R_p-PS/LNA5. Grant MNiSW nr N204 130937 (dr hab. Piotr Guga)

Stwierdzono, że białko Hint1 katalizuje reakcję hydrolizy wiązania fosfodiesterowego w dinukleotydzie $_{PO}T_{PO}rA$ oraz w siarkowym analogu tego związku $_{PO}T_{PS}rA$, posiadającym ugrupowanie tiofosforanowe o konfiguracji R_p. Grant MNiSW nr N204 130137 (dr Agnieszka Krakowiak)

Stwierdzono, że przejściowa nadekspresja lub obniżenie ekspresji striatyny (metodą siRNA) nie wywołuje istotnych zmian w procesach fosforylacji białek MAP2 i Tau w komórkach linii HEK293T, a w przeciwieństwie do endogennie ekspresjonowanego białka, rekombinantowa striatyna (z przyłączoną metką myc lub His) nie tworzy kompleksów z endogenną podjednostką katalityczną fosfatazy PP2A. Grant MNiSW nr N401 076437 (dr Marcin Cieślak)

The contribution of hypoxia and HIF-1 on cancer immune suppression was studied by identification of the tumor-infiltrating immune suppressor cells in tumor tissue samples derived from breast cancer and melanoma patients, and by analysis of HIF-1 activity via its binding to DNA, expression analysis of its target genes, and inhibition studies. Grant MNiSW nr N402 458738 (dr hab. Markus Duechler)

Przeprowadzono biosyntezę białek fuzyjnych His6-GST-hHINT2 i His6-GST-hHINT3 (z wykorzystaniem plazmidu pGAT2-hHINT2 i pGAT2-hHINT3 w bakterii BL21*) w których odcięto znacznik GST (za pomocą Thrombin CleanCleave Kit), a białko hHINT2 (wyzolowane w ilości ok. 0,5 mg za pomocą chromatografii powinowactwa na złożu AMP-agaroz) poddano krystalizacji z użyciem odczynników Crystal Screen 1, która dała kryształy w postaci "jeży" zbudowanych z igieł lub długich płytek. Grant MNiSW nr N204 516139 (dr Rafał Dolot)

Wykonano mapę peptydową części rdzeniowej (aminokwasy 94-293) białka p53 i metodą ESI MS potwierdzono masy cząsteczkowe fragmentów otrzymanych po hydrolizie trypsyną oraz rozpoczęto badania termodynamiczne (pomiar parametrów termodynamicznych metodą UV) i hydratacyjne (metodą stresu osmotycznego) dupleksów utworzonych przez wybrane sekwencje promotorowe (CON, MUT, P211, P212, GADD451, GADD452, PIG311, PIG312, PIG313) z oligonukleotydami komplementarnymi. Grant MNiSW nr N204 539239 (dr Magdalena Janicka)

Wyzolowano geny kodujące białka istotne dla procesu interferencji RNA: Clp1 (wariant 1, 1275-pz), TRBP (wariant 1, 1101 pz) oraz Ago2 wariant 1, 2580 pz), potwierdzono prawidłowość ich sekwencji i wklonowano do eukariotycznego plazmidu ekspresyjnego pcDNA 3.1/HisC, a także zbadano właściwości siRNA zawierających modyfikacje ditiofosforanowe w porównaniu z dupleksami zawierającymi odpowiednie modyfikacje tiofosforanowe oraz z cząsteczkami niemodyfikowanymi. Grant MNiSW nr N204 540039 (dr Małgorzata Sierant)

W reakcji PCR otrzymano dwuniciowe fragmenty DNA (dsDNA), które po oczyszczeniu posłużyły jako matryce, w reakcji transkrypcji in-vitro, do syntezy cząsteczek RNA, a uzyskane cztery sekwencyjnie specyficzne RNA oczyszczono technikami żelowymi i wykorzystano do prób formowania tetrameru. Grant MNiSW nr N302 643740 (dr Arkadiusz Chworoś)

Zbadano zależność postępu cyklu komórkowego od stopnia wyciszenia genu cyklo-zależnej kinazy cdk4 i wykazano, że wraz z obniżeniem ekspresji genu cdk4 (zależnym od stężenia użytego siRNA) następuje zahamowanie procesu podziałów komórkowych, wzrost liczby komórek w fazie G0/G1 oraz obniżenie ekspresji innych genów ważnych dla przejścia z fazy G1 do fazy S cyklu komórkowego, a efekt ten jest widoczny w komórkach HeLa jak i komórkach neuronalnych SH-SY5Y poddanych działaniu nadtlenu wodoru. Grant NCBI Era-Net Neuron (kierownik projektu: prof. dr hab. Barbara Nawrot)

Opracowano totalną syntezę nowych dendrymerów polianionowych, pochodnych kwasu fosforowego i kwasu 1,3,5-benzenotrikarboksylowego, w oparciu o strategię syntezy rozbieżnej. Grant MNiSW nr N204 030836 (Kierownik grantu: dr Grzegorz Salamończyk)

Zaobserwowano wielokierunkową reaktywność eterów (metylowego i metoksymetylowego) racemicznego i optycznie czynnego 6,6'-dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftylu z szeregiem odczynników nukleofilowych oraz 3,3'- i 6,6'-dilitopochodnych tych eterów BINOL-u z odczynnikami elektrofilowymi. Grant MNiSW nr N204 144437 (Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Opracowano totalne syntez dwóch cyklopienonowych analogów prostaglandyn A1 i J1 (NEPP-11 i izo-NEPP 11) o właściwościach neuroochronnych i neurodegeneracyjnych. (dr R. Żurawiński) Grant MNiSW nr N204 129737 (Kierownik grantu: prof. dr hab. Marian Mikołajczyk)

Opracowano skuteczną metodę wprowadzenia elektrofila do cyklopropylowych sulfotlenków. Grant MNiSW nr N204 257938 (Kierownik grantu: dr hab. Wanda Midura)

Opracowano syntezę nowych 1-bromo-2-formylo podstawionych, skondensowanych, policyklicznych węglowodorów heteroaromatycznych, zawierających atomy siarki w szkieletcie benzo[b]nafto[2,3-b]tiofenu, z przeznaczeniem do badań optoelektrycznych. Grant MNiSW nr N204 517139 (Kierownik grantu: prof. dr Piotr Balczewski)

Synteza enancjomerycznie czystych (97-100% ee) acyklicznych oraz cyklicznych (>93% ee) α -hydroksyketonów w oparciu o reakcje asymetrycznego utleniania odpowiednich enolofosforanów. Grant MNiSW nr N204 517839 (Kierownik grantu: dr hab. Ewa Krawczyk-Sójka)

Synteza optycznie czynnej sulfoksyminy n-heksadecylo-2-(3'-tienylo)etylowej. Grant MNiSzW nr N204 518539 (promotorski) (Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Opracowano jednoetapową syntezę obu enancjomerów (ee = 97%) prekursora fosfoemieraminy na drodze enzymatycznego acetylowania odpowiedniego hydroksyfosfonianu w warunkach kinetycznego rozdziału. Grant MNiSzW nr N209 454039 (Kierownik grantu: prof. dr Piotr Kielbasiński)

Opracowano warunki reakcji syntezy β -podstawionych α , β -nienasyconych ketonów, zawierających lub nie zawierających ugrupowania fosforylowego w reakcjach Knoevenagela i Hornera-Wittiga, jako substratów do syntezy indanonów w reakcji Nazarowa. Grant MNiSzW nr N204 131640 (promotorski) (Kierownik grantu: prof. dr Piotr Bałczewski)

Wykazano, że trójzębne ligandy sulfinyłowe, z centrum stereogenicznym na atomie siarki, zawierające grupę hydroksylową oraz chiralny podstawnik aminowy lub azirydynowy, są znakomitymi katalizatorami w reakcji addycji nitroalkanów do N-blokowanych imin (reakcja aza-Henry'ego) oraz w reakcji kondensacji aldolowej aldehydów aromatycznych i alifatycznych z acetonem i prowadzą do odpowiednich produktów z wydajnościami 98% i o nadmiarach enancjomerycznych do 98% (P. Kielbasiński we współpracy z M. Rachwalskim i S. Leśniakiem z UŁ). Grant MNiSzW nr N204 131140 (Kierownik grantu: prof. dr Piotr Kielbasiński)

Wykazano, że oligomery laktydu zawierające grupę końcową cieczy jonowej, otrzymane w kationowej polimeryzacji AM z wykorzystaniem chlorku 1-butylo-2-hydroksymetylo-3-metyloimidazoliowego jako inicjatora, efektywnie stabilizują zawiesiny nanorurek węglowych w rozpuszczalnikach organicznych w wyniku oddziaływań grup jonowych z powierzchniami nanorurek i bezpośrednia obserwacja metodą SEM polimeru fizycznie związanego z powierzchnią nanorurek. T. Biedroń, P. Kubisa, projekt POIG „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku”, akronim BIOMASA

Potwierdzono mechanizm kationowej polimeryzacji laktydu i jego kopolimeryzacji z butyrolaktonem poprzez śledzenie zmian przesunięć chemicznych kwasowych protonów w widmach ^1H NMR w trakcie polimeryzacji. M. Baško, M. Kazimierski, A. Duda, P. Kubisa, projekt POIG „Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliesterów z wykorzystaniem surowców odnawialnych” akronim BIOPOL

W trakcie kontynuowania badań wpływu nanorurek węglowych na właściwości fizyko-chemiczne PLA stwierdzono, że tylko około 10-15% polilaktydu w otrzymanych układach jest kowalencyjnie przyłączona do matrycy polimerowej. Reszta otrzymanego materiału stanowi swobodny polilaktyd. Wynika z tego, że znacznie mniejsza niż początkowo sądzono, ilość przyłączonego kowalencyjnie polilaktydu do nanorurek węglowych umożliwia otrzymanie stabilnych termicznie stereokompleksów PLA. Konsekwencją tego odkrycia może być zastosowanie funkcjonalizowanych nanorurek polilaktydów jako dodatku do mieszaniny PLLA/PDLA komercyjnych w celu otrzymania stabilnych termicznie stereokompleksów na większą skalę. T. Biela, M. Brzeziński, Projekt POIG „Biodegradowalne wyroby włókniste”, akronim BIOGRATEX

Skorelowano wytrzymałość stopionego polipropylenu i nanokompozytów opartych o polipropylen ze zdolnością do spieniania. Grant europejski NanCore, kier. A. Gałęski, K. Jurczuk, M. Zaród

Naprężenie na granicy plastyczności polimerów krystalicznych okazało się zależne od stanu naprężenia łańcuchów makrocząstek w fazie amorficznej, Grant MNiSzW N N508 468834 kier. A. Gałęski, A. Różański

Opracowano sposób modyfikacji chemicznej powierzchni etylenu za pomocą funkcjonalizowanych związków krzemu przy zastosowaniu techniki plazmowej do generacji prekursorowych grup hydroksylowych na powierzchni polietylenu. Grant MNiSzW nr N205 129935, (Kierownik grantu: dr inż. Witold Fortuniak)

Zbadano skład fazy ciągłej w kopolimeryzacji emulsyjnej styrenu i makromonomeru poliglicydołu i określono mechanizm nukleacji cząstek podczas powyższej kopolimeryzacji. Grant MNiSzW nr N507 240740 (kierownik grantu: dr hab. Teresa Basińska)

Opracowano metody efektywnej silanizacji powierzchni cienkich warstw krzemowęglowych, krzemotlenowęglowych oraz krzemozotowęglowych otrzymywanych na drodze selektywnego procesu CVD oraz zbadano ich morfologię w odniesieniu do analogicznych struktur wytwarzanych na podłożach ditlenku krzemu. Grant MNiSzW nr N209 117137 (kierownik grantu: dr Agnieszka Walkiewicz-Pietrzykowska)

Opracowano ciśnieniową metodę regeneracji monomerów krzemooorganicznych z odpadowych siloksanów. Grant MNiSzW nr N209 147036 (kierownik grantu: prof. Włodzimierz Stańczyk).

Otrzymano nano-warstwy ciekłokrystaliczne w wyniku polimeryzacji ATRP od powierzchni krzemu. Grant MNiSzW nr N204 259038, grant promotorski. (Kierujący grantem: dr Anna Szelaż, prof. Włodzimierz Stańczyk)

Zsyntetyzowano dyskotyczne boczno-łańcuchowe polisiloksany przydatne jako materiały półprzewodnikowe do OFET. Grant MNiSzW nr N507 515539 (kierownik grantu: dr hab. Tomasz Ganicz)

Otrzymano mono-, di- i tri-etoksyilany jako materiały do modyfikacji gruntów z odpowiednich chloro pochodnych. Grant MNiSzW nr N209 090440 (kierownik grantu: dr Jan Kurjata)

Opracowano sposób syntezy mikrokapsuł n-heksadekanu otulonych polisiloksanem do zastosowania jako materiału PCM. Grant PO IG „Funkcjonalne nano i mikromateriały włókiennicze”, NANOMITEX (kierownik zadania - prof. S. Słomkowski)

Opracowano metody syntezy kopolimerów blokowych zawierających bloki polilaktydowe i polisiloksanowe. Grant PO IG „Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliesterów z wykorzystaniem surowców odnawialnych”, BIOPOL (kierownik zadania - prof. S. Słomkowski)

Przeprowadzone obliczenia kwantowe na poziomie DFT potwierdziły wnioski wynikające z eksperymentów NMR na temat molekularnego nieuporządkowania w badanych tripeptydach Tyr-(D)-Ala-Phe i Tyr-Ala-Phe, wykazując przy tym swoją

przydatność do opisu dynamiki molekularnej w ciele stałym. Grant MNiSzW N204 131335, kierownik grantu: prof. dr hab. Marek Potrzebowski

Wykazano doskonałą komplementarność stosowanych metod spektrometrii MAS i spektroskopii NMR w ciele stałym w analizie polimerów syntetycznych. Grant MNiSzW N204 162436 (promotorski) kierownik grantu: prof. dr hab. Marek Potrzebowski

Opracowano efektywną metodę fosfitylacji nukleozydu 9-β-D-arabinozylo-2-fluoroadeniny i ara-cytydyny z udziałem związków typu P(III)-OAr, w których grupą opuszczającą jest grupa fenoksylova. Grant MNiSzW N204 407740 kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski

Zsyntetyzowano trwałe polimerowe nanopęcherzyki na szkielecie liposomów (DMPC) i zainkapsulowano barwniki absorbujące w różnym zakresie długości fal. Stwierdzono, że molekuly barwników nie uwalniają się na zewnątrz polimerowych nanokapsulek, a wytworzona cienka otoczka polimerowa o grubości zaledwie kilku nanometrów jest transparentna. Grant MNiSzW N209 762440 kierownik grantu: dr Beata Miksa.

Określono przyczyny zróżnicowania gęstości rozgałęzień dla różnych mechanizmów polimeryzacji rodnikowej oraz określono poprawny model procesu wymiany segmentalnej między łańcuchami kopolimerów. Grant MNiSzW nr N204 342837

Wytworzono oraz zbadano nanokompozyty i kompozyty polipropylenów z kredą i ditlenkiem tytanu (A. Żubrowska). Grant MNiSzW nr N507 592738 (Kierownik grantu: prof. dr Ewa Piórkowska-Gałęska)

Zmodyfikowano właściwości polilaktydu kopolimerami glikolu etylenu i glikolu propylenu. (M. Pluta, E. Piórkowska-Gałęska). POIG 01.03.01-00-018/08-00 (kierownik zadania- prof. A. Gałęski)

Opracowano efektywny plastyfikator dla polilaktydu oparty o poli(glikol etylenowy) i klatkowy oligosilsekwioxsan. (A. Żubrowska, E. Piórkowska-Gałęska) POIG.01.01.02-10-123/09-00 (kierownik zadania 4.1.2. – prof. A. Gałęski)

BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

GRANTY MNiSW oraz NCN

1. Grant MNiSW nr N402 307336 pt.: „Ocena wybranych parametrów onkogenezy w błonie śluzowej żołądka u osób zakażonych *Helicobacter pylori* i ich wartość kliniczna”.

(Kierownik grantu: prof. dr Barbara Nawrot)

Grant realizowany od 29 kwietnia 2009 do 28 kwietnia 2012 r.

Dotychczas w ramach projektu przebadano 59 pacjentów (30 w roku sprawozdawczym). Badania przeprowadzono na materiale biologicznym (frakcje RNA, DNA i białek) uzyskany ze 118 biopłatów śluzówki żołądka. Określono genotyp *H. pylori* u pacjentów zainfekowanych, a za pomocą metody multipleks PCR oceniono skuteczność eradykacji u pacjentów poddanych antybiotykoterapii. Następnie metodami biologii molekularnej oznaczono poziom ekspresji wybranych genów w biopłatach pobranych przed i po eradykacji bakterii. Wykazano, że poziom ekspresji genu FHIT jest statystycznie podwyższony po usunięciu bakterii ($p < 0,05$). Podobny wynik otrzymano w przypadku genu supresorowego WWOX. Dla genu NIT1 poziom ekspresji był statystycznie podwyższony tylko w biopłatach z części przedodźwiernikowej ($p < 0,05$), natomiast w części trzonowej utrzymywał się na tym samym poziomie przed i po eradykacji bakterii. Podjęto także badania nad określeniem wpływu eradykacji *H. pylori* na poziom ekspresji genów SATB1 i c-myc oraz nad określeniem poziomu metylacji regionu promotorowego genu FHIT metodą bisulfitową u pacjentów zainfekowanych i po eradykacji bakterii.

2. Grant MNiSW nr N204 130937 pt.: „Izolowanie tiofosforanowych oligonukleotydów typu PS-DNA i PS-DNA/LNA wzbogaconych w P-diastereoizomery o konfiguracji R_P i ich zastosowanie do hamowania ekspresji genów poprzez tworzenie dupleksów równoległych RNA/PS-DNA”.

(Kierownik grantu: dr hab. Piotr Guga)

Grant realizowany od 16 września 2009 do 15 września 2011 r.

Wobec niepowodzenia w zastosowaniu wielkoskalowego syntetyzera do syntezy Mix-PS-oligomerów wykonano kilkadziesiąt syntez w skali 0,2 i 1 μmol), aby można było zweryfikować koncepcję pozyskiwania [Near- R_P -PS]-oligonukleotydów za pomocą sond 2'-OMe-RNA związanych z nośnikiem polimerowym. Rozpuszczono je w buforach o pH 5,5 lub 7,2 i poddano kontaktowi z immobilizowanymi matrycami RNA. Wyizolowane frakcje wykazywały temperatury mięknienia odpowiednich dupleksów o 6-13°C niższe od referencyjnych oligomerów All- R_P -PS. Chociaż pomiary parametrów T_m wskazywały na wzbogacenie uzyskanych frakcji w formy zawierające wiązania internukleotydowe z atomami fosforu o konfiguracji R_P , to było ono niewystarczające aby wystąpiły oczekiwane efekty biologiczne. Analizy poziomu mRNA CDK6 (metodą RT PCR), jak i poziomu białka CDK6 (techniką Western blottingu) w transfekowanych komórkach HeLa nie wykazały znaczącego obniżenia ekspresji genu CDK6 po zastosowaniu specyficznego oligonukleotydu CDK6B (mix, R_P) w stosunku do kontroli. W innej serii doświadczeń stwierdzono, że ze wzrostem liczby jednostek LNA w nici 2'-OMe-RNA wzrasta trwałość heterodupleksów zarówno z [Mix-PS]-DNA, jak i [All- R_P -PS]-DNA. różnice temperatur mięknienia dla dupleksów [Mix-PS]-DNA z udziałem nici z LNA kształtowały się w następujący sposób: ΔT_m 19°C dla Mix-PS/LNA3; ΔT_m 24°C dla Mix-PS/LNA4; ΔT_m 27°C dla Mix-PS/LNA5. Dla dupleksów [All- R_P -PS]-DNA różnice te wynosiły: ΔT_m 7°C dla R_P -PS/LNA3, ΔT_m 28°C dla R_P -PS/LNA4 i ΔT_m 34°C dla R_P -PS/LNA5. W pH=5,5 obserwowano jeszcze silniejszy efekt stabilizujący i dla R_P -PS/LNA5 określono ΔT_m 42°C.

3. Grant MNiSW nr N204 130137 pt.: „Metabolizm tiofosforanowych leków i proleków - identyfikacja białek wiążących 5'-monotiofosforany nukleozydów z zastosowaniem metody fotosztywiania”.

(Kierownik grantu: dr Agnieszka Krakowiak)

Grant realizowany od 17 września 2009 do 16 września 2012 r.

Zsyntezowano 5',3'-AMPS-O-CH-CH₂-CH-O-PS-^{5-Br}dU oraz dimery PO- i [Mix-PS]-^{4-S}dU-rA. W celu zbadania, czy dimer [Mix-PS]-^{4-S}dU-rA tworzy kompleks z rHint, zastosowano metodę fotosztywiania (długość fali 300nm), a następnie elektroforezę w żelu poliakryloamidowym w warunkach niedenaturujących. Użyto

10-krotnego oraz 1,5-krotnego molowego nadmiaru enzymu wobec dimeru. Nie zauważono obecności poszukiwanego kompleksu w mieszaninie reakcyjnej, natomiast obecne były inne związki nie będące

substratami – prawdopodobnie dimer ulega reakcji hydrolizy, w której uczestniczy rHint zastosowany w tak dużym nadmiarze molowym. Stwierdzono, że białko Hint1 katalizuje reakcję hydrolizy wiązania internukleotydowego w dinukleotydach niemodyfikowanych $^*PO_{TPO}rA$ oraz w dinukleotydach $^*PO_{T_{PS}}rA$, w których wiązanie internukleotydowe zostało zmodyfikowane atomem siarki, ale tylko diastereomeru o konfiguracji R_P .

4. Grant MNiSW nr N401 076437 pt.: „Wpływ striatyny na organizację mikrotubul komórek eukariotycznych”.

(Kierownik grantu: dr Marcin Cieślak)

Grant realizowany od 17 września 2009 do 16 września 2012

Zbadano wpływ zmian ekspresji striatyny na poziom fosforylacji białek MAP2 i Tau w komórkach linii HEK293T i stwierdzono, że przejściowa nadekspresja lub obniżenie ekspresji striatyny (metodą siRNA) nie wywołuje istotnych zmian w tych procesach. W przeciwieństwie do striatyny endogennie ekspresyjowanej w komórkach, rekombinantowa striatyna (z przyłączoną metką myc lub His) nie tworzy kompleksów z endogenną podjednostką katalityczną fosfatazy PP2A. Wykonano próby ekspresji striatyny (STRN) w systemie eukariotycznym CHO FreeStyle, w systemie bakteryjnym E.coli BL21 DE3, BL21 Rosetta, oraz ekspresję fragmentów STRN 1-427 i STRN 428-780 z metką GST (motyw transferazy S-Glutationowej) w systemie bakteryjnym E. coli BL21. We wszystkich tych doświadczeniach napotkano trudności albo ze znalezieniem warunków izolowania białka albo z niską jego zawartością w hodowli. Trwają prace nad zoptymalizowaniem warunków ekspresji.

5. Grant MNiSW nr N402 458738 pt.: „Wpływ modulacji czynnika HIF-1 na ograniczenie immunosupresyjnego działania nowotworu wobec układu immunologicznego gospodarza”.

(Kierownik grantu: dr hab. Markus Duechler)

Grant realizowany od 16 marca 2010 do 16 marca 2013

In 2011, tumor tissue samples derived from 22 breast cancer patients and 4 melanoma patients were obtained and investigated. For all samples, the relative amount and composition of immune suppressor cells was determined by flow cytometry. Various kinds of regulatory T (Treg) cells, myeloid derived suppressor cells (MDSC), and M2-type macrophages were characterized. In most breast cancer tissues, Treg cell subpopulations could be identified, however in the majority of cases MDSCs were not detected. With samples for which enough material was obtained to prepare nuclear extracts, HIF-1 activity was analysed in two ways, directly by electrophoretic mobility shift assays (EMSA) and by expression analysis of its target genes. Weak HIF-1 activity was detected in some melanoma samples, but not in breast cancer samples. RNA isolated from all samples was subjected to real-time RT-PCR to measure the expression of HIF-1 target genes (VEGF, TGF- β , HO-1, IL-10, Stat3, FoxP3). Varying expression levels were determined, the biggest variations were observed for IL-10. To study how inhibition of HIF-1 α affects immune suppression, two melanoma cell lines were employed, which constitutively express HIF-1 α . HIF-1 α was suppressed by drug treatment (methylglyoxal, LY294002, YC-1, Temsirolimus, Tryphostin AG490), or by transfection with G-quadruplex oligonucleotides or siRNA. The influence of the drugs on cell viability was tested in MTT assays.

6. Grant MNiSW nr N204 516139 pt.: „Badania strukturalne białek triady histydynowej wiążących nukleotydy Hint2 i Hint3”.

(Kierownik grantu: dr Rafał Dolot)

Grant realizowany od 15 września 2010 do 14 września 2013

Przeprowadzono biosyntezę białek fuzyjnych His6-GST-hHINT2 i His6-GST-hHINT3 z wykorzystaniem plazmidu pGAT2-hHINT2 i pGAT2-hHINT3 w bakteriach BL21*. Produkty zostały wyizolowane za pomocą chromatografii powinowactwa na złożu niklowym. Odcięcie znacznika GST przeprowadzono za pomocą Thrombin CleanCleave Kit. izolację białek hHINT2 i hHINT3 za pomocą chromatografii powinowactwa na złożu AMP-agaroz (Sigma), analogicznie do procedury stosowanej dla białek HINT1. Otrzymano ok. 0,5 mg białka HINT2, które zatężono do stężenia ok. 10 mg/ml. Białko HINT3 nie wykazało powinowactwa do złoża AMP-agaroz i będzie wymagało opracowania innej procedury oczyszczania. Przeprowadzono wstępną próbę krystalizacji dla pierwszej partii białka hHINT2 z użyciem odczynników Crystal Screen 1 (Hampton Research) uzyskując kryształy w postaci "jeży" zbudowanych z igieł lub długich płytek.

7. Grant MNiSW nr N204 539239 pt.: „Dlaczego niektóre komórki są radiooporne? Oddziaływanie domeny rdzeniowej białka p53 z promotorami genów regulujących cykl komórkowy i apoptozę”.

(Kierownik grantu: dr Magdalena Janicka)

Grant realizowany od 15 września 2010 do 14 września 2013

Wykonano mapę peptydową części rdzeniowej (aminokwasy 94-293) białka p53 i metodą ESI MS potwierdzono masy cząsteczkowe fragmentów otrzymanych po hydrolizie trypsyną. Rozpoczęto badania termodynamiczne (pomiar parametrów termodynamicznych metodą UV) i hydratacyjne (metodą stresu osmotycznego) dupleksów utworzonych przez wybrane sekwencje promotorowe (CON, MUT, P211, P212, GADD451, GADD452, PIG311, PIG312, PIG313) z oligonukleotydami komplementarnymi, w buforach 100mMNaCl, 10mM TRIS pH 7,4, 0,1 mM EDTA, zawierających 5-20% (w/v) glikolu etylenowego.

8. Grant MNiSW nr N204 540039 pt.: „Identyfikacja specyficzności substratowej białek szlaku interferencji RNA poprzez badanie ich oddziaływania ze zmodyfikowanymi chemicznie siRNA”.

(Kierownik grantu: dr Małgorzata Sierant)

Grant realizowany od 17 września 2010 do 16 września 2013

Wyzolowano geny kodujące białka istotne dla procesu interferencji RNA: Clp1 (wariant 1, 1275-pz), TRBP (wariant 1, 1101 pz) oraz Ago2 wariant 1, 2580 pz), potwierdzono prawidłowość sekwencji wyizolowanych genów metodą sekwencjonowania i wklonowano je do eukariotycznego plazmidu ekspresyjnego pcDNA 3.1/HisC.

Przeprowadzono analizę właściwości cząsteczek siRNA skierowanych na gen BACE1 oraz gen GFP, zawierających modyfikacje tiofosforanowe i ditiofosforanowe (porównanie z siRNA niemodyfikowanymi).

Wykazano, że (1) modyfikacje tio- i ditiofosforanowe obecne w cząsteczkach siRNA nie wywołują efektu niespecyficznego wyciszania docelowego genu – aktywność kontrolnych, niewyciszających cząsteczek siRNA, z modyfikacjami PS i PS2 była równa aktywności cząsteczek siRNA niemodyfikowanych (100% ekspresja docelowych białek). (2) modyfikacje PS2 wpływają na aktywność cząsteczek siRNA, ale efekt ten jest zależny od miejsca gdzie się znajduje. Modyfikacje obecne w nici sens polepszają aktywność cząsteczki siRNA jeśli znajdują się w pozycji 18, 19, lub jeśli są obecne w innych pozycjach nie mają większego wpływu na aktywność. Modyfikacje wprowadzone do nici antysensowej, w szczególności w rejonie seed (18-20) 2-3 krotnie obniżają aktywność dupleksów. Wprowadzenie modyfikacji do centralnej części nici antysensowej (16, 17) jedynie nieznacznie (~2-5%) obniża aktywność dupleksu. (3) Obecność modyfikacji PS2 w pozycji 2-3 w nici antysensowej całkowicie znosi aktywność dupleksu. Wiąże się to najprawdopodobniej z zaburzeniem oddziaływania końca 5' nici antysensowej z jonem metalu poprzez obecność siarki wiązania PS2. Zamiana wiązania PS2 na PS powoduje 50% odzyskanie aktywności dupleksu. (4) Wiązanie ditiofosforanowe obecne w pobliżu końca 5' nici antysensowej dupleksu nie zaburza aktywności kinazy RNA, która katalizuje wewnątrzkomórkową fosforylację końców 5' dupleksu. Wprowadzenie fosforanów na jeden lub dwa końce 5' dupleksu nie wpływało w zauważalnym stopniu na aktywność dupleksów siRNA w porównaniu z dupleksami niefosforylowanymi. (5) Analiza endogenego wyciszania genu BACE1 (real time RT-PCR) przez dupleksy z modyfikacjami PS2 potwierdziła wyniki otrzymane w modelowym systemie podwójnej fluorescencji. (6) Dupleksy z modyfikacjami PS2 wykazują podwyższone własności lipofilowe w stosunku do dupleksów niemodyfikowanych czy z modyfikacją tiofosforanową. Lipofilowość dupleksu wzrasta wraz z ilością wiązań PS2 i jest zależna od ilości atomów siarki w dupleksie (test HPLC), jednak właściwości lipofilowe wynikające z obecności wiązań PS2 nie są wystarczające do pokonania bariery, jaką stanowi błona komórkowa. (7) Dupleksy siRNA z modyfikacją ditiofosforanową inkubowane w 10% FBS wykazują podwyższoną stabilność wobec nukleaz w stosunku do dupleksów z modyfikacją tiofosforanową czy siRNA niemodyfikowanych. Oligonukleotydy PS2 otrzymano we współpracy z dr Xianbin Yangiem z AM Biotech, Houston, Texas, USA.

9. Grant MNiSW nr N302 643740 (habilitacyjny) pt.: „Badanie odporności agregatów RNA na degradację nukleolityczną”.

(Kierownik grantu: dr Arkadiusz Chworoś)

Grant realizowany od 06 maja 2011 do 05 maja 2013

Zaprojektowano sekwencję DNA primerów, które zostały wykorzystane w reakcji PCR do otrzymania dwuniciowego fragmentu DNA (dsDNA). Sekwencje z jednej strony zawierały część motywu odpowiedzialnego za prawidłowe fałdowanie w obrębie motywu trójkierunkowego (3 way junction), a z drugiej sekwencję komplementarną do fragmentu plazmidu pEGFP, kodującego białko GFP. Po amplifikacji, oczyszczone dsDNA posłużyło jako matryca w reakcji transkrypcji in vitro, syntezy cząsteczek RNA. Cztery sekwencyjnie specyficzne RNA po oczyszczeniu technikami żelowymi wykorzystano do formowania tetrameru. Tetramer ten jednak nie okazał się wystarczająco stabilny w warunkach analizy żelowej, co wskazuje na konieczność zmodyfikowania sekwencji.

10. Grant NCN nr UMO-2011/01/B/NZ3/02090 pt.: „Badanie tworzenia kompleksu tRNA/cytochrom C i jego wpływ na apoptozę komórki”.

(Kierownik grantu: dr Arkadiusz Chworos)

Grant realizowany od 07 grudnia 2011 do 06 grudnia 2014

Celem projektu jest określenie wpływu modyfikacji tRNA, oraz roli fragmentów trzeciorzędowej struktury tRNA w procesie tworzenia kompleksu tRNA/cytochrom C i w konsekwencji regulacji procesu apoptozy komórki.

11. Grant MNiSzW nr N204 030836 (habilitacyjny) pt.: „Dendrymery, poliestry karboksylowe i tiofosforanowe o potencjalnym zastosowaniu w medycynie”

(Kierownik grantu: dr Grzegorz Salamończyk)

Grant realizowany od 9 kwietnia 2009 do 8 kwietnia 2011 r.

Kontynuowano prace nad ogólną, totalną syntezą dendrymerów polianionowych, preparatów o potencjalnym działaniu przeciwwirusowym, naśladujących istotne elementy strukturalne błon komórkowych. Otrzymano różne dendrymery pierwszej, drugiej, trzeciej i czwartej generacji. Związki te posiadały w kluczowych punktach rozgałęzień zarówno rozmaite funkcje fosforoorganiczne jak i atomy węgla pochodzące od grup arylowych. Co więcej, przy zastosowaniu odpowiednich reagentów możliwe było wprowadzenie do struktury tych makrocząsteczek różnej długości łańcuchów węglowych. Ogólna synteza tych dendrymerów była możliwa dzięki uprzedniemu otrzymaniu, dotychczas nieopisanych, kluczowych monomerów posiadających w swej strukturze funkcje chemiczne zablokowane odpowiednimi grupami ochronnymi, tj. kwasu 3,5-bis((benzyloksy)karbonylo)benzoesowego oraz kwasu 3,5-bis((4-metoksybenzyloksy)karbonylo)-benzoesowego. Charakter polianionowy w/w związków wynikał z obecności na ich powierzchni wolnych grup karboksylowych.

12. Grant MNiSzW nr N204 144437 pt.: „Nowe funkcjonalizacje optycznie czynnego 1,1'-bi-2-naftolu: synteza wybranych pochodnych i ich wykorzystanie w syntezie asymetrycznej”

(Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 22 września 2009 do 21 września 2012 r.

W roku 2011 w ramach grantu kontynuowano badania nad procedurami syntezy estrów sulfinowych pochodnych eteru metylowego BINOL-u i ich reakcjami z wybranymi odczynnikami nukleofilowymi. Stwierdzono, że reakcja między monoeterem 1,1'-bi-2-naftyli i chlorkiem n-heksadekanosulfinowym dostarczyła jako produktu oczekiwanego sulfonianu w formie mieszaniny dwóch diastereomerów o bardzo niskim nadmiarze diastereomerycznym.

Realizując kolejny fragment projektu grantowego wykonano w skali 0.5 milimolowej eksperymenty addycji 3,3'-dilitopochodnej optycznie czynnego dieteru 2,2'-metoksymetylowego 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyli do tiobenzofenonu i tiadamantanonu. Analizy spektroskopowe (¹H-NMR i MS) i chromatografia TLC próbek surowych produktów reakcji wykazały, że w wykonanych eksperymentach substrat zanikał całkowicie i tworzyły się wieloskładnikowe mieszaniny produktów, w których nie wykryto oczekiwanych pochodnych tiolowych. Podobne obserwacje poczyniono wykonując eksperymenty zmierzające do izolacji chiralnej struktury typu „korona” w reakcji 3,3'-dilitopochodnej optycznie czynnego dieteru 2,2'-metoksymetylowego 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyli z trifluorooctanem etylu. W powstającej wieloskładnikowej mieszaninie surowych produktów reakcji (analiza TLC) nie stwierdzono obecności wyjściowego di-eteru 2,2'-metoksymetylowego 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyli (analiza TLC i MS) oraz oczekiwanej cyklicznej pochodnej typu „korona” (analiza MS).

Realizując zadanie projektu grantowego związane z wprowadzeniem podstawników: difenylfosfinowego i N, N-dialkiloaminowych w pozycje 6,6' eterów pochodnych 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyli (BINOL-u) zbadano w skali 0.5-1 milimolowej reakcje sprzęgania 6,6'-dibromopochodnych z aminami lub reakcje 6,6'-dilitopochodnych z difenylchlorofosfiną. Analizy spektroskopowe (¹H-NMR i MS) i chromatografia TLC próbek surowych produktów reakcji wykazały, że w wykonanych eksperymentach substrat zanikał całkowicie lub częściowo i tworzyły się wieloskładnikowe mieszaniny produktów w których nie wykryto oczekiwanych pochodnych lub nie udało się ich wyizolować i w pełni scharakteryzować. I tak w reakcji eteru dimetylowego 6,6'-dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyli z diizopropylaminą prowadzonej w obecności t-butanolanu potasu w DMSO po 5 minutach naświetlania w mikrofalówce o mocy 800 W stwierdzono ciągle obecność substratu i zaobserwowano tworzenie siedmioskładnikowej mieszaniny produktów, w których brak było spodziewanej bis 6,6'-diizopropylaminowej pochodnej eteru metylowego BINOLu. (analizy TLC i ¹H-NMR). Natomiast w reakcji 1 milimola eteru dimetylowego 6,6'-dibromo-2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftyli z 4 milimolami diizopropylaminy prowadzonej w atmosferze argonu w obecności t-butanolanu potasu (1 mmol) i tlenu

miedzi (I) (10% mol) w NMP w 110°C po 20 godzinach stwierdzono ciągle obecność substratu i zaobserwowano tworzenie 3 innych produktów (eter dimetylowy 6-bromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu, eter dimetylowy 6-bromo-6'-diizopropylamino-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu, eter dimetylowy 6-diizopropylamino-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu). Brak było natomiast spodziewanej bis 6,6'-diizopropylaminowej pochodnej eteru metylowego BINOL-u. (analizy TLC, MS i ¹H-NMR). Próby rozdzielania mono(diizopropyl)aminowych pochodnych (wyizolowanych po chromatografii z około 30% wydajnością) poprzez krystalizację zakończyły się niepowodzeniem. W reakcji 1 milimola eteru dimetylowego 6,6'-dibromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu z 4 milimolami dietyloaminy prowadzonej w atmosferze argonu w obecności t-butanolanu potasu (1 mmol) i tlenku miedzi (I) (10% mol) w NMP w 110°C po 20 godzinach stwierdzono również obecności substratu i zaobserwowano tworzenie 4 innych produktów (eter dimetylowy 6-bromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu, eter dimetylowy 6-bromo-6'-dietyloamino-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu, eter dimetylowy 6-dietyloamino-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu oraz eter dimetylowy 2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu). Brak było natomiast spodziewanej bis 6,6'-dietyloaminowej pochodnej eteru metylowego BINOL-u. (analizy TLC, MS i ¹H-NMR). Próby rozdzielania mono(dietylo)aminowych pochodnych poprzez chromatografię zakończyły się również niepowodzeniem. W katalizowanej kompleksem palladowym [Pd₂(dba)₃(2% mol)] reakcji 1 milimola eteru dimetylowego 6,6'-dibromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu z 4 milimolami diizopropylaminy prowadzonej w atmosferze argonu w obecności t-butanolanu potasu (1 mmol) i DPPF w toluenie w 100°C po 43 godzinach stwierdzono ciągle obecność substratu i zaobserwowano tworzenie 2 innych produktów jego debromowania (eter dimetylowy 6-bromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu i eter dimetylowy 2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu). Brak było natomiast spodziewanej bis 6,6'-diizopropylaminowej pochodnej eteru metylowego BINOL-u jak i monoaminowej pochodnej (analizy TLC, MS i ¹H-NMR). W reakcji 1 milimola eteru dimetylowego 6,6'-dibromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu z 4 milimolami dibutyloaminy prowadzonej w atmosferze argonu w obecności węglanu potasowego (1 mmol), jodku miedzi(I) (10% mol) i N, N-dimetyloglicyny w DMSO w 110 °C po 48 godzinach stwierdzono jedynie obecność substratu. Podobnie w reakcji 1 milimola eteru dimetylowego 6,6'-dibromo-2.2'-dihydroksy-1,1'-binaftyłu z 2 milimolami difenylfosfiny prowadzonej w atmosferze argonu w obecności węglanu cezu (1 mmol), jodku sodu (1.5 mmol) i DMEDA w toluenie w 110 °C po 92 godzinach stwierdzono jedynie obecność nieprzereagowanej wyjściowej fosfiny i ślady fosfinotlenku difenylowego. Nie stwierdzono jednak obecności spodziewanego produktu dwupodstawienia w pozycjach 6,6' układu binaftyłowego. Wykonane w skali 0.5 milimolowej badania reakcji 6,6'-dilitopochodnej optycznie czynnego di-eteru 2,2'-metoksymetylowego 2,2'-dihydroksy-1.1'-binaftyłu z difenylchlorofosfiną wykazały, że w próbkach surowych produktów reakcji (analizy spektroskopowe (¹H-NMR i MS) i chromatografia TLC) brak było substratu, a w utworzonych wieloskładnikowych mieszaninach produktów nie wykryto oczekiwanych pochodnych 6,6'-difenylfosfin (i pochodnych 6-monofosfinowych). Wykonane w skali 0,5 milimolowej eksperymenty reakcji 3,3'-dilitopochodnej optycznie czynnego dieteru 2,2'-metoksymetylowego 2,2'-dihydroksy-1.1'-binaftyłu (generowanej in situ poprzez orto-litowanie wyjściowego dieteru) z chlorkami sulfinowymi (metylowym, p-tolilowym i t-butyłowym) wykazały, że w surowych produktach reakcji brak było substratu, a w wieloskładnikowych mieszaninach produktów obecne były 3,3' disulfinylowe pochodne binaftyłowe (analizy widm MS). Tych pochodnych nie obserwowano, kiedy jako odczynniki sulfinylujące wykorzystano odpowiednie estry sulfinowe

13. Grant MNiSzW nr N204 129737 pt.: „Nowe stereoselektywne syntezy wybranych analogów prostaglandyn o określonej aktywności biologicznej”

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

Grant realizowany od 17 września 2009 do 16 września 2012 r.

Zgodnie z harmonogramem projektu w 2011 roku realizowano trzy główne zadania: (a) syntezę czterech optycznie czynnych stereoisomerów rosaprostolu (b) syntezę enancjomerów prostanoidów NEPP-11 i izo-NEPP-11 - analogów prostaglandyny A i (c) syntezę enancjomerycznych estrów metylowych Δ⁷-PGA₁.

W ramach zadania (a) w okresie sprawozdawczym realizowano nowe podejście do syntezy enancjomerycznie czystych czterech stereoisomerów rosaprostolu. Zgodnie z retrosyntetyczną analizą wyjściowy 3-heksylo-2-(dimetoksyfosforylo)-cyklopentenon otrzymano w wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji cyklizacji odpowiedniego diazo-ketofosfonianu w obecności octanu rodu. Związek ten w reakcji z optycznie czystą (R)-(+)-naftyloetyloaminą dostarczył mieszaninę diastereoizomerycznych enamin różniących się przesunięciem chemicznym w widmach ³¹P NMR. W wyniku rozdziału otrzymanej mieszaniny za pomocą chromatografii kolumnowej otrzymano oba diastereoizomerycznie czyste związki, które w następnym etapie poddano hydrolizie ugrupowania enaminy w warunkach kwasowych. W ten sposób uzyskano enancjomerycznie czyste 3-heksylo-2-(dimetoksyfosforylo)cyklopentanony o tej samej wartości skręcalności lecz o przeciwnych znakach. Otrzymane optycznie czynne związki są prekursorami do syntezy optycznie czynnych rosaprostoli, zgodnie z procedurą opisaną przez nas dla związku racemicznego (JOC, **63**, 1998, 8894-8897).

W 2011 roku kontynuowane były prace związane z syntezą alkilidienowych pochodnych prostaglandyn o właściwościach neuroochronnych i neuroregeneracyjnych (zadanie b). W wyniku tych prac opracowane zostały nowe, totalne syntezy pochodnych prostaglandyny A1 (NEPP-11) i J1 (ISO-NEPP-11). Związkami wyjściowymi były odpowiednie, diastereomerycznie czyste acetale kamfory i 3-(dimetoksyfosforylo)-metylo 4,5-dihydroksycyklopent-2-enonu, które w reakcji Hornera-Wadswortha-Emmonsa z odpowiednimi aldehydami (otrzymane w roku ubiegłym) przekształcone zostały w dienony. W wyniku stereospecyficznego redukcji dwóch sprzężonych wiązań podwójnych C=C przeprowadzonej przy pomocy wodoru w obecności 5%-Pd/C, otrzymano nasycone ketony. Redukcyjna deacetalizacja tych związków pod wpływem amalgamatu glinu, a następnie eliminacja cząsteczki wody z powstałych alkoholi, doprowadziły do otrzymania 4-sfunkcjonalizowanych cyklopent-2-enonów. Łańcuchy alkilowe w pozycji α do grupy karbonylowej wprowadzone zostały w reakcji kondensacji aldolowej z odpowiednim aldehydem i aldehydoestrem (otrzymane w roku ubiegłym). W obu przypadkach powstawała mieszanina diastereomerycznych syn i anti alkoholi, która poddana została reakcji z chlorkiem mesylu w obecności trietyloaminy. Utworzone mesylany pod wpływem obojętnego tlenku glinu ulegały eliminacji dając docelowe, enancjomerycznie czyste pochodne prostaglandyny A1 i J1. Zostały one przekazane do badań właściwości cytotoksycznych.

W trakcie prowadzonych badań nad syntezą Δ^7 -PGA1 (zadanie c) podjęto próbę opracowania metody otrzymywania obu optycznie czynnych enancjomerycznych soli α -hydroksyfosfoniowych, które mogłyby posłużyć do wprowadzania łańcucha ω do Δ^7 -PGA1. Związkiem wyjściowym w syntezie była izopropylidienowa pochodna aldehydu D- (lub L-) glicerynowego, która w reakcji Wittiga z ylidem otrzymanym z bromku trifenylobutylofosfoniowego dostarczyła olefinę z wydajnością 72%. Olefina ta została poddana redukcji wodorem w obecności palladu osadzonego na węglu, dając spodziewaną pochodną optycznie czynnego diolu z praktycznie ilościową wydajnością. Następnym etapem było usunięcie grupy ochronnej w kwaśnym środowisku. Powstały z wydajnością 80% diol okazał się związkiem optycznie nieczynnym. Ze względu na problem związany z otrzymaniem w/w optycznie czynnego substratu zmieniono strategię syntezy Δ^7 -PGA1 w ten sposób, żeby wprowadzić dolny łańcuch w reakcji Wittiga przy zmienionej reaktywności wyjściowych komponentów. Zmiana ta polegała na użyciu optycznie czynnej pochodnej α -hydroksyaldehydu o odpowiedniej konfiguracji i soli fosfoniowej otrzymanej z pochodnej D-kamfory i 4,5-dihydroksy-3-fosforylometylocyklopentenonu. W związku z tym, że do otrzymania obu 3-formylocyklopentenonów użyto optycznie czynnej pochodnej aldehydu D-glicerynowego (w sekwencji reakcji: fosfonian – olefina – aldehyd) w celu łatwiejszego rozdzielenia powstających diastereoizomerycznych pochodnych, określono konfigurację jednej z olefin za pomocą analizy rentgenostrukturalnej (druga z analiz jest na etapie hodowli kryształów).

14. Grant MNiSzW nr N204 257938 pt.: „Tworzenie chiralnych cyklopropanów jako kluczowy etap w syntezie produktów o znaczeniu biologicznym i potencjalnych ligandów w asymetrycznej katalizie”

(Kierownik grantu: dr hab. Wanda Midura)

Grant realizowany od 3 marca 2010 do 2 marca 2013 r.

Przeprowadzone badania asymetrycznego cyklopropanowania 1-fosfonoakrylanu i fosfonoakrylonitrylu z użyciem ylidu (S)-p-tolilosulfinylometylo dimetylosulfoniowego dowiodły wysokiej stereoselekcji, z którą przebiega ta reakcja. Stwierdzono dużą zależność uzyskiwanych wyników od struktury wyjściowej olefiny i warunków reakcji. Rozdzielone główne diastereomery otrzymanych cyklopropylowych sulfotlenków zostały poddane próbom ich dalszej funkcjonalizacji. Przeprowadzone reakcje z odczynnikami elektrofilowymi (MeOD, MeI, I₂) wobec LDA jako zasady przebiegały z niską wydajnością. Dopiero zastosowanie LiHMDS w istotny sposób zwiększyło wydajność reakcji. Wykorzystując N-dimetylową pochodną benzotriazolu otrzymano odpowiednią cyklopropylową aminę, choć z umiarkowaną stereoselekcją

Przeprowadzono syntezę soli sulfoniowej [(CH₃)₂SCH₂S(O)CH₃]⁺BF₄⁻, jako prekursora ylidu umożliwiającego transfer grupy metylosulfinylometylenowej. Przeprowadzone badania w Instytucie Farmakologii w Krakowie wykazały, że koniecznym warunkiem efektywności zaplanowanych w projekcie aminokwasów 2-sulfinylocyklopropylowych, jako agonistów metabotropowych receptorów glutaminowych, jest obecność podstawnika metylowego przy sulfinylovym atomie siarki. Otrzymaną sól wykorzystano w syntezie azirydyn z podstawnikami aromatycznymi (fenyl, 4- bromofenyl i 4-nitrofenyl) oraz 1-dimetylofosforylo-1-*t*-butylokarboksylo-2-metylosulfinylocyklopropanu. Podjęte były również próby wykorzystania ylidu metylosulfinylometylo dimetylosulfoniowego, generowanego w różnych warunkach (NaH/CH₃CN i DBU/CH₂Cl₂) w reakcji cyklopropanowania 2-furanonu, ale produktami reakcji były wyłącznie dimery i tetramery laktonu oraz produkty rozkładu ylidu (analiza MS i HNMR). Przeprowadzona reakcja z (S)-(p-tolilosulfinylo)metyloylidem dimetylosulfoniowym (DBU/CH₂Cl₂) również nie doprowadziła do oczekiwanego produktu cyklopropanowania. W reakcji addycji sulfotlenku chlorometylenometylowego jak i chlorku metylenotiometylo trimetylosililowego do tego laktonu w układzie NaH/ THF temp pok. oraz BuLi/THF -78°C także nie uzyskano pożądanego produktu.

Realizując zaplanowane syntezy chiralnych ligandów w kompleksach metali przejściowych, w pierwszej kolejności otrzymane zostały winylowe fosfinitlenki z podstawnikami CO₂Et, SPh, oraz S(O)Tol-p), oraz siarczek z podstawnikiem CO₂Bu-t. Cyklopropanowanie tych aktywowanych olefin z użyciem ylidu (S)-p-tolilosufinylometylo dimetylosulfoniowego umożliwiło otrzymanie odpowiednich cyklopropanów jako mieszanin diastereomerów z wysoką facialną i umiarkowaną cis/trans stereoselektywnością. Jedynie przy tworzeniu bis-sufinilocyklopropanu, ze względu na odpychające oddziaływanie pomiędzy dwoma podstawnikami sulfotlenkowymi, obserwuje się powstawanie tylko izomerów trans. Wszystkie diastereomery zostały rozdzielone chromatograficznie. Względna konfiguracja została określona na podstawie wartości wicynalnych stałych sprzężenia ³J_{P-H} oraz ³J_{P-C}. Główny diastereomer powstający w reakcji posiada grupę sulfotlenkową i fosfinitlenkową w relacji trans. Na podstawie analizy preferowanej konformacji stosowanego ylidu wstępnie przypisano poszczególnym cyklopropanom konfigurację absolutną. Wykonano próby deoksygenacji cyklopropylowych fosfinitlenków w celu otrzymania odpowiednich fosfin. Ostre warunki wymagane do przeprowadzenia tego procesu powodują tworzenie się wielu produktów ubocznych. Dlatego też podjęto przeprowadzenie syntezy odpowiednich winylowych fosfinosiarczków, jako substancji wyjściowych do reakcji cyklopropanowania.

15. Grant MNiSzW nr N204 517139 pt.: „Opracowanie nowej metody syntezy policyklicznych skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych w oparciu o wykorzystanie pochodnych bis(diarylometanoli) i ich zastosowanie jako organiczne materiały półprzewodnikowe w elektronice molekularnej”

(Kierownik grantu: prof. dr Piotr Bałczewski)

Grant realizowany od 29 września 2010 do 28 września 2013 r.

W roku 2011 kontynuowano badania dotyczące syntezy policyklicznych skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych i określenia ich właściwości optoelektronicznych jako nowych, potencjalnych materiałów dla elektroniki molekularnej. W oparciu o opracowaną wcześniej metodę cyklizacji pochodnych diarylometanoli zsyntetyzowano nowy 1-bromo-2-formylo-podstawiony policykliczny układ heteroaromatyczny zawierający atomy siarki w szkielecie benzo[b]nafto[2,3-b]tiofenu.

We współpracy z fizykami z CBMiM PAN i Politechniki Łódzkiej oraz krystalografami z AJD w Częstochowie prowadzane są badania, dotyczące właściwości optycznych i elektrycznych otrzymanych połączeń.

W ciągu minionego roku podjęte zostały próby blokowania grupy hydroksylowej i cyklizacji otrzymanych pochodnych bis(diarylometanoli) np. z grupą trimetoksyfenylową, 1-metylo-1H-indo-2-ylową czy benzo[b]tiofen-2-ylową. Ze względu na słabą rozpuszczalność wyżej wspomnianych związków w większości rozpuszczalników przebadano szereg układów, które pozwoliłyby na zablokowanie funkcji hydroksylowej. Najlepszym układem okazała się mieszanina tetrahydrofuranu i dimetyloformamidu w stosunku 1:1. Po otrzymaniu O-metylowych pochodnych bis(diarylometanoli) podjęta została dalsza próba ich cyklizacji w środowisku kwasowym w celu otrzymania nowych policyklicznych, skondensowanych pochodnych. Pomimo zastosowania szeregu układów kwas/rozpuszczalnik (HClO₄, H₂SO₄, HBr, HF, HCl, CF₃COOH, CF₃COOH, PTSA, PPTS, BF₃.Et₂O, TiCl₄, PPA, Sc(TfO)₃, Amberlite, Dowex, Nafion, Amberlyst, SnCl₄, BiCl₃, ZnCl₂, InCl₃, AlCl₃, FeCl₃.H₂O, FeCl₃) nie udało się jak dotąd znaleźć warunków, które prowadziłyby do pożądanego produktu biskyklizacji.

W 2011 roku kontynuowano również prace nad syntezą skondensowanych, policyklicznych węglowodorów heteroaromatycznych wychodząc z dialdehydów aromatycznych. Wychodząc z dibenzotiofenu zsyntezowano dwa izomeryczne dialdehydy: 4,6-diformylodibenzotiofen oraz 2,8-diformylodibenzotiofen. Oba związki poddane zostały reakcji z 1,3-propandiolem w celu zablokowania funkcji aldehydowej. Obecnie trwają próby syntezy odpowiednich diarylometanoli. Mimo przetestowania różnych warunków reakcyjnych niepowodzeniem zakończyły się jednak zarówno próby bromowania odpowiednich acetalii oraz bezpośredniego orto-litowania.

16. Grant MNiSzW nr N204 517839 pt.: „Synteza związków biologicznie czynnych w oparciu o asymetryczne transformacje fosforanów 1-alkenylowych”

(Kierownik grantu: dr hab. Ewa Krawczyk Sójka)

Grant realizowany od 15 września 2010 do 14 września 2013 r.

Opracowano nowe metody stereoselektywnego utleniania acyklicznych i cyklicznych fosforanów 1-alkenylowych, w wyniku którego otrzymane zostały odpowiednie α-hydroksyketony, enancjomerycznie czyste lub z bardzo wysokimi nadmiarami enancjomerycznymi (powyżej 90% ee). W tych reakcjach jako utleniacze zostały wykorzystane odczynniki Sharplessa (AD-mix α i β) oraz układ: Oxon/oksyran blokowanej fruktozy. Ustalono, że odczynniki Sharplessa są reagentami z wyboru w utlenianiu acyklicznych enolofosforanów, natomiast układ Oxon/oksyran fruktozy jest najbardziej skuteczny w utlenianiu cyklicznych enolofosforanów. Dodatkowo ten ostatni reagent w reakcjach utleniania acyklicznych enolofosforanów

z grupami aryloksylowymi i alkoksylowymi prowadzi do produktów utleniania o przeciwnej konfiguracji na chiralnym atomie węgla. Taki wpływ podstawników na facjalną stereoselekcję w reakcjach asymetrycznego utleniania enolofosforanów zaobserwowano poprzednio w przypadku katalizatora Jacobsena. (dr G. Mielniczak, dr hab. E. Krawczyk, dr J. Łuczak).

Zsyntetyzowano nowy ligand oksazolinowy, pochodną tetrahydrofenantrenu, wykorzystując cykl reakcji: stereoselektywne przekształcenie odpowiedniego α -hydroksyketonu w cis aminoalkohol i przekształcenie go w procesie sprzęgania w bis(oksazolinę). Obecnie trwają badania nad syntezą tego ligandu w wersji asymetrycznej. (dr K. Owsianik).

17. Grant MNiSzW nr N204 518539 (promotorski) pt.: „Monomeryczne i oligomeryczne układy tiofenowe funkcjonalizowane podstawnikami ze stereogenicznym heteroatomem, jako potencjalne materiały do optoelektroniki”

(Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 17 września 2010 do 16 września 2012 r.

W oparciu o reakcje odpowiednio dobranych racemicznych i optycznie czynnych arenosulfonianów O-alkilowych alkanosulfonianów O-alkilowych z bromkiem 2(3'-tienylo)etylowomagnezowym otrzymano odpowiednie sulfotlenki zawierające ugrupowanie tiofenowe. Otrzymane sulfotlenki wykorzystano jako monomery zdolne do tworzenia połączeń o charakterze oligo(poli)merycznym w reakcji oksydacyjnego sprzęgania. W wyniku reakcji O-mezytylenosulfonylohydroksyloaminy i sulfotlenku n-heksadecylo-2-(3'-tienylo)etylowego otrzymano odpowiednią, niepodstawioną na atomie azotu sulfoksyiminę n-heksadecylo-2-(3'-tienylo)etylową. Odpowiedni sulfinian pochodny 2-(3-tienylo)etanolu i kwasu n-heksadekanosulfonowego otrzymano w reakcji kondensacji 2-(3-tienylo)etanolu z chlorkiem n-heksadekanosulfinylowym. W wyniku jego chemicznej polimeryzacji za pomocą FeCl_3 , otrzymano oligo(poli)meryczny produkt jako czerwone ciało stałe. Jego strukturę potwierdzono analizując widma ^1H i ^{13}C -NMR. Polimeryczny materiał okazał się związkem dobrze rozpuszczalnym w niektórych rozpuszczalnikach organicznych. Została również opracowana synteza optycznie czynnego tlenku 2-(3'-tienylo)etylo- t-butylofenylofosfiny, oparta na reakcji alkilowania soli sodowej optycznie czynnego, drugorzędowego tlenku t-butylofenylofosfiny za pomocą bromku 2(3'-tienylo)etylowego

18. Grant MNiSzW nr N209 454039 pt.: „Transformacje biokatalityczne jako podstawy technologii wytwarzania wybranych, chiralnych, heteroorganicznych leków i związków biologicznie czynnych”

(Kierownik grantu: prof. dr Piotr Kiełbasiński)

Grant realizowany od 17 września 2010 do 16 września 2013 r.

Opracowano metody syntezy, otrzymano odpowiednie substraty i sprawdzono możliwość ich użycia do:

1. syntezy enancjomerów modafinilu,
2. chemoenzymatycznej syntezy enancjomerów fosfoemieriaminy,
3. syntezy enancjomerycznych fluorowych pochodnych sulforafanu,
4. stereoselektywnej, enzymatycznej syntezy związków fosforylowych na drodze utleniania odpowiednich połączeń tiofosforylowych

Ad 1. Zbadano możliwość zastosowania enzymatycznego kinetycznego rozdziału racemicznego difenylometanosulfinylooctanu metylu jako drogi otrzymywania kluczowych enancjomerycznych prekursorów modafinilu. W tym celu ester ten poddano hydrolizie w obecności kilkunastu różnych enzymów hydrolitycznych (m.in. lipaz – CRL, CAL-B, AK, PS, LPL, CCL oraz *Mucor javanicus*; esterazy PLE; papainy) i w różnych warunkach (bufory, układy dwufazowe: bufor - rozpuszczalnik organiczny). Niestety, substrat ten okazał się generalnie bardzo słabo reaktywny. Reakcje wymagały bardzo długiego czasu i na ogół nie udawało się ich doprowadzić do wymaganego 50% stopnia przereagowania. Nadmiary enancjomeryczne nieprzereagowanego substratu i produktu – odpowiedniego kwasu – nie przekraczały 10%. Badania będą kontynuowane w kierunku zastąpienia reakcji hydrolizy reakcją aminolizy.

Ad 2. Zbadano zsyntetyzowany wcześniej substrat, a mianowicie racemiczny 2-hydroksy-3-N,N-dimetyloaminopropanofosfonian dietylu, pod kątem możliwości jego rozszczepienia na enancjomery na drodze enzymatycznego rozdziału kinetycznego. Celem było uzyskanie w trakcie jednej przemiany obu enancjomerów kluczowego substratu do dalszych stereospecyficznych przekształceń w każdy z enancjomerów fosfoemieriaminy. Cel ten udało się osiągnąć na drodze acetylowania substratu za pomocą octanu winylu w obecności lipazy z *Candida antarctica*, CAL-B. Otrzymano optycznie czynny hydroksy fosfonian i jego acetylową pochodną z wydajnościami zbliżonymi do teoretycznych (50%) i o bardzo dobrych nadmiarach enancjomerycznych równych 97% (HPLC z użyciem kolumn z wypełnieniem chiralnym). W trakcie są próby przekształcenia funkcji hydroksylowej w funkcję aminową oraz wprowadzenia pozostałych grup funkcyjnych.

Ad 3. N-(4-bromo)butyloftalimid poddano reakcji z wodorosiarczkiem sodu w celu wprowadzenia grupy sulfhydrylowej. Otrzymany w ten sposób tiol poddano reakcji S-alkilowania za pomocą jodotrifluorometanu w obecności hydroksymetanosulfonianu sodu (Rongalitu). W kolejnym etapie, w wyniku hydrolizy fragmentu ftalimidowego otrzymano siarczek 4-aminobutylo-trifluorometylowy, który po reakcji z tiofosgenem przekształcony został w siarczek 4-izotiocyanianobutylo-trifluorometylowy - oczekiwany prekursor nieznanego dotąd trifluorosulforafanu. Dla dokończenia jego syntezy niezbędne jest utlenienie otrzymanego siarczku do sulfotlenku. Planowane było zastosowanie enzymów oksydacyjnych w celu uzyskania enancjomerycznie wzbogaconych form produktu. Próby utlenienia ugrupowania sulfenyloвого do sulfinyloвого prowadzone w układzie woda utleniona – chloroperoxydaza z *Caldariomyces fumago* przy pH 5 - nie powiodły się, substrat okazał się zupełnie niereaktywny. Podobnie nieudane były próby utlenienia za pomocą często stosowanych w takich przypadkach utleniaczy chemicznych: woda utleniona-aceton, metanad sodu - metanol. Prawdopodobną przyczyną niepowodzenia jest obecność w cząsteczce silnie dezaktywującej grupy trifluorometylowej. W ostatnim czasie przeprowadzono reakcje utleniania otrzymanego siarczku za pomocą kwasu m-chloronadbenzoesowego i stwierdzono w mieszaninie reakcyjnej obecność związku o charakterystycznym dla sulfotlenków trifluorometylowych przesunięciu w magnetycznym rezonansie dla jąder ^{19}F , wynoszącym $\delta_{\text{F}} = -75$ ppm. Obecnie prowadzone są prace nad izolacją i charakterystyką czystego produktu oraz poszukiwaniem chiralnych utleniaczy pozwalających na asymetryczną syntezę jego enancjomerów.

Ad 4. Próby utleniania 4,5-benzo-2-metoksy-2-tio-1,3,2-dioksafosforinanu (salithionu) za pomocą chloroperoxydazy z *Caldariomyces fumago* w warunkach kinetycznego rozdziału nie przyniosły oczekiwanych efektów w postaci produktu – odpowiedniego „oksonu”. Kontrolna próba, w której zastosowano jako utleniacz jodoksybenzen, pozwoliła otrzymać racemiczny produkt z dość dobrą wydajnością. Podobnie, niepowodzeniem zakończyła się próba utleniania za pomocą chloroperoxydazy fenylo-tionofosfonianu O-fenilo-O-izopropylowego, podczas gdy zastosowanie jako utleniacza kwasu m-chloronadbenzoesowego pozwalało otrzymać oczekiwany produkt. Zupełny brak reaktywności chloroperoxydazy w stosunku do zastosowanych substratów jest zaskakujący i niezrozumiały w świetle dotychczasowych naszych rezultatów dotyczących wysoce stereoselektywnych transformacji ditiofosforanów za pomocą tego enzymu. Prowadzone będą dalsze badania ukierunkowane zarówno na poszukiwanie innych substratów tiofosforylowych jak i opracowanie lepszych warunków dla reakcji enzymatycznej.

19. Grant MNiSzW nr N204 131640 (promotorski) pt.: „Nowe połączenia indanonowe i indenonowe oraz ich działanie biologiczne”

(Kierownik grantu: prof. dr Piotr Bałczewski)

Grant realizowany od 12 kwietnia 2011 do 11 kwietnia 2013 r.

W wyniku kondensacji β -ketofosfonianów z aldehydami: 4-pirydynokarboksyaldehydem, 4-nitrobenzaldehydem, trimetoksy-benzaldehydem, 4-bromo-benzaldehydem, 2-tiofenkarboksyaldehydem i 2-bromo-5-fluorobenzaldehydem otrzymano odpowiednie produkty winylowe z ugrupowaniem dimetoksyfosforylowym w wyniku reakcji Knoevenagela. Natomiast na drodze reakcji Hornera-Wittiga, używając tych samych substratów zsyntezowano odpowiednie produkty winylowe bez ugrupowania dimetoksyfosforylowego. Otrzymane związki posłużyły jako substraty do reakcji Nazarova. Przeprowadzone próby cyklizacji z odczynnikami takimi jak: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{COOH}$, TiCl_4 , Nafion, FeCl_3 i AlCl_3 w różnych warunkach. Tylko w przypadku dwóch ostatnich kwasów Lewisa w podwyższonej temperaturze otrzymano cykliczne produkty. Przeprowadzono również wstępne reakcje funkcjonalizacji wcześniej uzyskanych związków poprzez fluorowanie za pomocą N-fluorodibenzenosulfonimidu (NFSI) oraz zastąpienie grupy karbonylowej przez grupę tiosemikarbazonową.

20. Grant MNiSzW nr N204 131140 pt.: „Chemoenzymatyczne syntezy oraz badanie aktywności nowych trójzębnych chiralnych katalizatorów heteroorganicznych”

(Kierownik grantu: prof. dr Piotr Kiełbasiński)

Grant realizowany od 13 kwietnia 2011 do 12 kwietnia 2014 r.

Zgodnie z harmonogramem prowadzono prace nad zastosowaniem zsyntetyzowanych uprzednio trójzębnych ligandów sulfinyloowych z centrum stereogenicznym na atomie siarki, zawierających grupę hydroksylową oraz chiralny podstawnik aminowy lub azirydynowy, jako katalizatorów chiralnych w nowych reakcjach syntezy asymetrycznej. W ramach planowej współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Łódzkiego wykonano badania, które wykazały, że ligandy tego typu są również znakomitymi katalizatorami w reakcji addycji nitroalkanów do N-blokowanych imin (reakcja aza-Henry'ego) oraz w reakcji kondensacji aldolowej aldehydów aromatycznych i alifatycznych z acetonem. W obu tych przypadkach najbardziej efektywnymi okazały się ligandy zawierające jako dodatkowy podstawnik chiralny enancjomeryczną α -naftyloetyloaminę, a odpowiednie produkty katalizowanych reakcji otrzymano z wydajnościami sięgającymi

98% i nadmiarem enancjomerycznym do 98%. Wyniki te stały się przedmiotem dwóch publikacji w *Tetrahedron: Asymmetry*.

Zsyntetyzowano nowe trójzębne katalizatory sulfinyłowe, zawierające w cząsteczce dwa chiralne podstawniki aminowe o tej samej absolutnej konfiguracji. Celem ich syntezy było sprawdzenie, jaką rzeczywistą rolę w indukcji asymetrycznej odgrywa ugrupowanie sulfinyłowe, które w tym przypadku nie jest centrum stereogenicznym. Badania te są w trakcie wykonywania, a sprawdzone będą wszystkie reakcje, w których stosowane dotąd katalizatory okazały się wysoce efektywne. W trakcie syntezy tych ligandów udało się zaobserwować i wyizolować produkt cyklizacji o strukturze hiperwaleńnego aminospirosulfuranu. Będzie on również zbadany pod kątem właściwości katalitycznych w opisywanych powyżej reakcjach.

Wykorzystując zsyntetyzowane uprzednio enancjomerycznie czyste (R) i (S)-tlenki fenylo(2-hydroksymetylofenylo)metylofosfiny oraz (R)-tlenek 2-acetoksymetylofenylo-(2'-hydroksymetylofenylo)metylofosfiny (publikacja w *Adv. Synth. Catal.*) podjęto próby odpowiedniej ich funkcjonalizacji w celu otrzymania dwu- i trójzębnych ligandów fosforyłowych, analogicznych do ligandów sulfinyłowych opisanych powyżej. Niestety, okazało się, że w trakcie metanosulfonylowania grup hydroksyloowych związku te ulegały znacznej racemizacji, co po reakcji otrzymanych pochodnych mesylowych z odpowiednimi enancjomerycznymi aminami prowadziło do powstawania niedających się rozdzielić mieszanin diastereomerów. Czyniło to otrzymane związki bezużytecznymi jako ligandy. Prowadzone są badania nad poznaniem mechanizmu racemizacji tych fosfinotlenków. Badane są również możliwości ich przekształceń w pochodne – siarczki, selenki i P-borany fosfin. Wstępne eksperymenty wykazały, że i w tym przypadku odpowiednie transformacje są bardzo trudne. I tak, reakcja enancjomerycznie czystego tlenku 2-acetoksymetylofenylo(fenylo)metylofosfiny z odczynnikiem Lawessona prowadziła nie tylko do racemicznego siarczku, ale również do zracementowanego, odzyskiwanego, nieprzereagowanego substratu. Z kolei, redukcja tlenku fenylo(2-hydroksymetylofenylo)metylofosfiny za pomocą borowodoru w ogóle nie zachodziła, co uniemożliwiło otrzymanie odpowiedniego P-boranu tej fosfiny. Trwają próby znalezienia innych metod przekształcania wyżej wymienionych tlenków fosfin w odpowiednie pochodne.

21. Grant NCN nr UMO-2011/01/B/ST5/06664 pt.: „Nowe optycznie czynne tio i selenokwasy fosfinowe jako chiralne odczynniki solwatujące w spektroskopii NMR, ligandy w kompleksowych połączeniach z wybranymi związkami metaloorganicznymi oraz organokatalizatory”

(Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 1 grudnia 2011 do 30 listopada 2014 r.

Realizując 1 zadanie z programu badawczego otrzymano pierwsze próbki racemicznego fosfinotlenku t-butylowo (2-metylo)-1-naftylowego.

22. Grant NCN nr UMO-2011/01/M/ST5/05240 pt.: „Syntezy i badania strukturalne nowych "chiralnych materiałów" oparte na funkcjonalizowaniu fulerenu C₆₀ podstawnikiem posiadającym stereogeniczny heteroatom”

(Kierownik grantu: prof. dr Józef Drabowicz)

Grant realizowany od 19 grudnia 2011 do 18 grudnia 2014 r.

Realizując 1 zadanie z programu badawczego otrzymano pierwsze próbki optycznie czynnego sulfotlenku metyloowo p-tolilowego.

23. Grant PBZ-MNiSW 01/II/2007 pt.: „Biodegradowalne włókny dla zastosowania w medycynie, rolnictwie i technice” zadanie: „Analiza i modyfikacja fizyczna surowców do wytwarzania włókny”.

(Kierownik zadania prof. dr Stanisław Penczek; koordynator: Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych)

grant realizowany od 10 grudnia 2007 do 10 maja 2011 r.

Zakończono realizację grantu i sporządzono sprawozdanie końcowe. Zadanie 7 realizowane w CBMiM PAN: „Analiza i modyfikacja fizyczna surowców do wytwarzania włókny” obejmowało dwa podzadania:

7.1 Analiza molekularna i standaryzacja wyjściowych materiałów wielkocząsteczkowych (realizacja w Zakładzie Chemii Polimerów)

7.2. Opracowanie technologii i wytwarzanie kompozytów polimerów biodegradowalnych z włóknami naturalnymi (realizacja w Zakładzie Fizyki Polimerów i w Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów).

Badania prowadzone w ramach Zadania 7.1 koncentrowały się na następujących problemach

1. Synteza modelowych polimerów, w celu przygotowania zależności kalibracyjnych, wykorzystywanych następnie w charakterystyce polimerów handlowych.

2. Pomiar i charakterystyka parametrów fizykochemicznych włókninotwórczych surowców polimerowych dostarczonych przez partnerów realizujących projekt, głównie: Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi (IBWCh), Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny w Szczecinie (ZUT), Akademię Techniczno-Humanistyczną w Bielsku Białej (ATH) oraz Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich w Poznaniu (IWNiRZ).

3. Pomiar i charakterystyka parametrów fizykochemicznych polimerów w wytworzonych włóknach i włókninach.

4. Synteza i charakterystyka molekularna nowych materiałów włókno- i włókninotwórczych: kopolimerów laktydu z innymi alifatycznymi cyklicznymi estrami.

Przeprowadzone badania doprowadziły do sformułowania wystandaryzowanych metod oceny przydatności handlowych alifatycznych poliestrów do procesów włókninotwórczych. Wartością dodaną, wynikającą zrealizacji tego fragmentu projektu jest rozpoznanie sposobu kontrolowanej modyfikacji polilaktydu przez kopolimeryzację laktydu z innymi monomerami (ϵ -kapolakton lub cykliczne węglany), prowadzącymi do polimerów biodegradowalnych.

Badania prowadzone w ramach Zadania 7.2 koncentrowały się na następujących problemach:

1. Modyfikacja właściwości polilaktydu poprzez mieszanie z kopolimerami blokowymi glikolu etylenowego i glikolu propylenowego.

2. Modyfikacja właściwości polilaktydu poprzez mieszanie z kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym.

3. Kompozyty polilaktydu z włóknami i nanowłóknami celulozowymi.

4. Włókniny z polilaktydu laminowane polilaktydem.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że PLA jest podatny na modyfikację fizyczną na wiele różnych sposobów. Te, które prowadzą do pożądaných zmian właściwości materiału to: krystalizacja, plastyfikacja, krystalizacja połączona z plastyfikacją, poprawa poprzez mieszanie z innymi polimerami, poprzez tworzenie kompozytów z biodegradowalnymi nano-i mikro-włóknami (celuloza), a także poprzez wytwarzanie „all-PLA composites”. Przeprowadzone w 2011 r. badania dotyczyły wytworzenia włóknin z polilaktydu (PLA) laminowanych PLA. Do badań wybrano włókninę z PLA 3051D NatureWorks dostarczoną przez partnera projektu - ATH Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych Bielsko-Biała. Włókninę laminowano folią z tego samego PLA. Badano wpływ krystaliczności włókniny i folii oraz temperatury na proces laminowania, jednostronnego i dwustronnego. Uzyskane wyroby typu „all-PLA-composites” charakteryzowały się dobrymi właściwościami i możliwością dalszego przetwarzania np. metodą termoformowania. Gdy włóknina jest w pełni impregnowana, to następuje wzmocnienie laminatu. Gdy impregnacja jest niepełna, to kompozyt typu „sandwich” uzyskuje dobre właściwości termoizolacyjne. Zastosowania zmodyfikowanego PLA to przede wszystkim zmodyfikowane folie, włókna, włókniny, wyroby wtryskowe, wyroby laminowane, płyty warstwowe i wyroby termoformowalne. Opublikowano publikację w *Composites: Part A*.

24. Grant MNiSW nr N204 131940 pt.: „Agregacja biodegradowalnych poliestrów zawierających na jednym z końców łańcucha różną liczbę grup karboksylowych w obecności jonów wapnia”.

(Kierownik grantu: dr hab. Melania Bednarek)

grant realizowany od 12 kwietnia 2011 do 11 października 2013 r.

Wykonano szereg polimeryzacji kationowych kapolaktonu (CL) wobec hydroksykwasów takich jak kwas glikolowy, jabłkowy, winowy, cytrynowy i bis(hydroksymetylopropionowy) prowadzących do polimerów CL o różnych masach molowych oraz zawierających różną liczbę grup karboksylowych na jednym z końców łańcucha. Otrzymane polimery scharakteryzowano stosując metody ^1H NMR, GPC oraz MALDI TOF. Stwierdzono, że proces inicjowania hydroksykwasami przebiegał ilościowo choć w niektórych badanych układach prócz polimerów o zakładanej budowie powstawały również dodatkowe populacje makrocząsteczek, prawdopodobnie w wyniku inicjowania przez wodę bądź obecną jako zanieczyszczenie bądź powstającą w wyniku eliminacji z hydroksykwasu.

Wykonano również serię kationowych polimeryzacji L,L-laktydu wobec hydroksykwasów w masie w temperaturze 110°C . Wykazano, że w tych warunkach inicjowanie nie jest ilościowe. Procedury syntetyczne będą optymalizowane.

Otrzymane polimery ϵ -kapolaktonu i L,L-laktydu zawierające z jednej strony łańcucha grupy karboksylowe wykorzystane będą do badań procesów agregacji w obecności soli wapnia.

25. 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 nad powstawaniem ciepła podczas deformacji plastycznej polipropylenu. Stwierdzono, że jeżeli dochodzi do zjawiska kawitacji to występuje wzrost temperatury polimeru w stosunku do polimeru nie kawitującego, co oznacza, że zjawisko kawitacji wpływa na deformację plastyczną polimerów. Opracowano manuskrypt publikacji.

Zakończono badania dotyczące wpływu swobodnej objętości fazy amorficznej polimerów częściowo krystalicznych na intensywność zjawiska kawitacji. Badania te wskazały na silną korelację między wielkością porów swobodnej objętości a intensywnością procesu powstawania kawitacji w materiale podczas jego rozciągania. Zwiększając wielkość porów swobodnej objętości (usuwanie wypełniających obszary międzylamelarne niezwiązanych fizycznie/chemicznie niskocząsteczkowych substancji) czy też zmniejszenie średniego rozmiaru takich porów (wypełnianie fazy amorficznej cieczami wykazującymi zdolność penetracji jedynie obszarów nieuporządkowanych) prowadziło, odpowiednio, do zwiększenia bądź zmniejszenia intensywności zjawiska kawitacji. Na podstawie uzyskanych wyników przygotowano dwa artykuły opublikowane w *Macromolecules*.

26. Grant NCN nr UMO-2011/01/B/ST8/06492 pt.: „Optymalizacja morfologii i własności nanokompozytów na bazie polimerów częściowo krystalicznych w warunkach technologicznego formowania”

(Kierownik grantu: dr Łukasz Figiel)

Grant realizowany od 14 grudnia 2011 do 13 grudnia 2014 r.

Rozpoczęto realizację pierwszego zadania projektu.

27. 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.

Zbadano procesy modyfikacji chemicznej powierzchni polichlorku winylu, polietylenu i szkła reaktywnymi silanami zawierającymi odpowiednio modyfikowane grupy organiczne celem nadania im własności antyadhezyjnych. Materiały te po ich odpowiednim uformowaniu i wstępnej obróbce poddano działaniu mikrofalowej plazmy pary wodnej. W ten sposób wprowadzono na powierzchnie tych materiałów grupy hydroksylowe. Działanie organicznych trimetoksyilanów zawierających różne funkcje na tak przygotowane powierzchnie doprowadziło do utworzenia chemicznie związanej monowarstwy krzemooorganicznej zawierającej te funkcje. Badania zmodyfikowanych powierzchni, wykonane na Wydziale Biotechnologii i Technologii Żywności Politechniki Łódzkiej, wykazały znacznie zwiększoną ich odporność na tworzenie biofilmu w warunkach działania bakterii *Aeromonas hydrophila*.

28. Grant MNiSzW nr N209 147036 pt.: „Depolimeryzacja silikonów - wpływ składu substratów, katalizatorów i rozpuszczalnika na wydajność cyklicznych monomerów z odpadowych silikonów”

(Kierownik grantu: prof. dr Włodzimierz Stańczyk)

Grant realizowany od 20 kwietnia 2009 do 19 kwietnia 2012 r.

Opracowano metodę depolimeryzacji odpadowych polisiloksanów z wykorzystaniem metody ciśnieniowej (autoklaw) wobec układu KOH/metanol/woda. Zoptymalizowano warunki prowadzenia procesu dla polimerów nienapełnionych, napełnionych krzemionką i materiałów usieciowanych. Metoda ta pozwala na odzyskanie napełniacza – krzemionki. W przygotowaniu zgłoszenie patentowe.

29. Grant MNiSzW nr N209 117137 pt.: „Otrzymywanie i modyfikacja powierzchni polimerowych cienkich warstw krzemooorganicznych wytwarzanych w procesie plazmowym CVD do zastosowań biomedycznych”

(Kierownik grantu: dr inż. Agnieszka Pietrzykowska)

Grant realizowany od 15 września 2009 do 14 września 2012 r.

Przeprowadzono aktywację modelowych podłoży krzemowych, w celu wytworzenia na ich powierzchni grup aktywnych takich jak: -H, -OH, oraz -NH₂. Z wyselekcjonowanych uprzednio prekursorów otrzymano metodą RP-CVD warstwy węgla, tlenowęgla i węglazotku krzemu o kontrolowanym składzie, strukturze i grubości. Otrzymane podłoża krzemowęgłowe poddano aktywacji, za pomocą plazmy bezpośredniej RF-CVD, wzbudzonej w atmosferze para wodna/argon z wytworzeniem na ich powierzchni aktywnych grup -OH. Na zaktywowanej powierzchni immobilizowano wybrane związki organiczne z grupami końcowymi

o różnej reaktywności oraz sondy fluorescencyjne w celu zbadania efektywności zastosowanych metod funkcjonalizacji i jakości otrzymywanych monowarstwowych pokryw powierzchni

30. Grant MNiSzW nr N204 259038 promotorski pt.: „Ciekłokrystaliczne nano-warstwy polimerowe związane kowalencyjnie z podłożem do zastosowań optoelektronicznych”

(Kierownik grantu: prof. dr Włodzimierz Stańczyk)

Grant realizowany od 18 marca 2010 do 4 października 2011 r.

Otrzymano nano-warstwy polimerów ciekłokrystalicznych z ugrupowaniami cyjanobifenyłowymi – poliakrylanów i polimetakrylanów z odpowiednich monomerów ciekłokrystalicznych, stosując polimeryzację rodnikową z przeniesieniem atomu. Polimeryzację prowadzono od powierzchni krzemu i krzem/SiO₂, wiążąc kowalencyjnie z powierzchniami inicjatory polimeryzacji. Wykazano otrzymanie po raz pierwszy planarnej orientacji mezogenów w ciekłokrystalicznych kompozytach.

31. Grant MNiSzW nr N507 515539 pt.: „Synteza polimerów ciekłokrystalicznych z ugrupowaniami dyskotycznymi jako nanowarstw do sensorowych tranzystorów polowych”

(Kierownik grantu: dr hab. Tomasz Ganicz)

Grant realizowany od 23 września 2010 do 22 września 2013 r.

Przeprowadzono syntezy modyfikowanych podstawnikami mezogenicznych układów dyskotycznych, pochodnych trifenylenu i tetracenu. Uzyskanie struktur zawierających ugrupowania alkenylove umożliwiło przeprowadzenie reakcji ich hydrosililowania polimetylosiloksanem i otrzymanie boczno-łańcuchowych polimerów ze związanymi systemami dyskotycznymi. Polimery takie zostaną wykorzystane w badaniach aplikacyjnych jako potencjalne organiczne półprzewodniki w tranzystorach polowych.

32. Grant MNiSzW nr N507 240740 pt.: „Kryształy koloidalne z mikrosfer o rdzeniu polistyrenowym i powłoce zawierającej poliglicydol do zastosowań w medycznych testach diagnostycznych”

(Kierownik grantu: dr hab. Teresa Basińska)

Grant realizowany od 18 kwietnia 2011 do 17 kwietnia 2014 r.

Zsyntetyzowano makromonomery poliglicydolu o masach molowych w zakresie 3000-5000 z kontrolowaną długością łańcuchów oraz przeprowadzono charakterystykę otrzymanych oligomerów za pomocą ¹H NMR, chromatografii żelowej, analizy masowej. Przeprowadzono wstępne syntezy mikrosfer z użyciem makromonomerów poliglicydolu. Opracowano metodę wyodrębnienia kopolimeru polistyren-poliglicydol z mieszaniny polimeryzacyjnej zawierającej zemulgowany polistyren. Scharakteryzowano uzyskane kopolimery polistyren-poliglicydol oraz polistyren. Zbadano zależność masy molowej polistyrenu od czasu polimeryzacji emulsyjnej prowadzącej do otrzymania mikrosfer.

33. Grant MNiSzW nr N209 090440 pt.: „Ekonomiczny sposób wytwarzania alkoksylanów i analiza ich wykorzystania jako materiałów do utwardzania gruntów”

(Kierownik grantu: dr Jan Kurjata)

Grant realizowany od 6 kwietnia 2011 do 5 kwietnia 2014 r.

Otrzymano serię ekologicznych preparatów do modyfikacji gruntów (poprawa odporności mechanicznej i zmniejszenie przepuszczalności wody). Opracowano metodę alkoholizy chlorosilanów umożliwiającą jednocześnie odzyskanie chlorowodoru. Przeprowadzono wstępne próby modyfikacji podłoży stosowanych w drogownictwie

34. Grant NCN nr UMO-2011/01/M/ST5/06085 pt.: „Kontrolowane wiązanie białek i komórek na powierzchniach zawierających polimery superhydrofilowe”

(Kierownik grantu: dr hab. Teresa Basińska)

Grant realizowany od 19 grudnia 2011 do 18 grudnia 2013 r.

Rozpoczęto prace związane z realizacją projektu.

35. Grant NCN nr UMO-2011/01/B/ST5/06662 pt.: „Hydrofilowe i sfunkcjonalizowane mikrosfery i nanosfery polisiloksanowe”

(Kierownik grantu: dr Witold Fortuniak)

Grant realizowany od 1 grudnia 2011 do 30 listopada 2014 r.

Rozpoczęto prace związane z realizacją grantu.

36. 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.

W pracach związanych z realizacją grantu kontynuowaliśmy badania nad dynamiką modelowych układów peptydowych będących fragmentem peptydów opioidowych odpowiedzialnym za oddziaływanie z receptorami. Wykorzystując dane rentgenograficzne tripeptydów Tyr-(D)Ala-Phe i Tyr-Ala-Phe przeprowadzono obliczenia kwantowe parametrów ekranowania jąder ^{13}C NMR. Uzyskane wyniki skonfrontowano z wcześniejszymi pomiarami NMR (widma deuterowe ^2H NMR oraz eksperymenty 2D PISEMA MAS NMR). Analiza kształtu linii ^2H wykazała zróżnicowaną dynamikę pierścienia tyrozyny i fenyloalaniny, jej zmianę w funkcji temperatury, a także odmienną dynamikę dwóch równocennych geometrycznie cząsteczek w izomerze z (L)-alaniną. Unikalna dynamika wynikająca z obecności izomeru (D)-alaniny może zatem w istotny sposób decydować o aktywności peptydów opioidowych. Przeprowadzone obliczenia kwantowe na poziomie DFT potwierdziły wnioski na temat molekularnego nieuporządkowania w badanych systemach i wykazały swoją przydatność do opisu dynamiki molekularnej w ciele stałym.

37. Grant MNiSzW N204 162436 (promotorski) pt.: "MALDI TOF i NMR w ciele stałym jako komplementarne techniki analizy polimerów"

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

Grant realizowany od 8 kwietnia 2009 do 15 listopada 2011 r.

Ostatni rok pracy nad realizacją grantu polegał przede wszystkim na zebraniu i uzupełnieniu materiału doświadczalnego oraz usystematyzowaniu go w dysertacji doktorskiej mgr Anny Sroki-Bartnickiej. Głównymi narzędziami wykorzystywanymi podczas realizacji projektu były dwie techniki analityczne: desorpcja laserowa i jonizacja wspomaganą matrycą MALDI MS (*matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*) oraz magnetyczny rezonans jądrowy w ciele stałym - SS NMR (*solid state NMR*). Zastosowanie tych technik pozwoliło nie tylko uzyskać szeroki dostęp do szczegółowych informacji o badanych związkach, ale także znaleźć optymalne warunki analizy metodą MALDI umożliwiające lepsze zrozumienie mechanizmów decydujących o jakości rejestrowanych widm. Badania wykonano dla dwóch polimerów z rodziny polilaktydów różniących się grupą końcową. Na podstawie jakości otrzymanych widm MALDI dla tych związków, dokonano klasyfikacji używanych matryc. Niestety, różne wyniki uzyskane dla każdego z tych związków jedynie potwierdziły trudność w ustaleniu ogólnych reguł, które można by zastosować przygotowując próbki do analizy MALDI. Za pomocą badań NMR w ciele stałym matryc krystalizowanych z różnych rozpuszczalników z dodatkiem dwóch soli jako czynników kationizujących wykazano zmiany morfologii, stopień krystaliczności i amorficzności wszystkich komponentów wymaganych w mieszaninach używanych w analizie MALDI. W widmach ^{13}C CP/MAS próbek polimerów i ich mieszanin z matrycami w obecności soli w sposób wyraźny obserwowano różnice wynikające z oddziaływań w badanych układach polimer: matryca: sól.

W badaniach polimerów z wykorzystaniem techniki MALDI wprowadzono i zoptymalizowano nową metodę przygotowania próbek bez użycia rozpuszczalników, tzw. technikę „Solvent Free”. Takie postępowanie daje możliwość zastosowania MALDI do analizy związków nierozpuszczalnych. Ponadto przeprowadzono analizę modelowych polimerów na płytkach MALDI o powierzchni pokrytej warstwą parylenu. Modyfikacja powierzchni płytek jest nowym trendem w poszukiwaniach metodologii przygotowywania próbek do MALDI w celu poprawy parametrów rejestrowanych widm. Dokonano również szczegółowej analizy samego parylenu w ciele stałym za pomocą zaawansowanych eksperymentów SS NMR i scharakteryzowano różne formy polimorficzne tego związku.

Badania zrealizowane w ramach grantu wykazały doskonałą komplementarność stosowanych metod spektrometrii MAS i spektroskopii NMR w ciele stałym w analizie polimerów syntetycznych. Powstała na podstawie otrzymanych wyników praca doktorska uzyskała pozytywne recenzje. Mgr Anna Sroka-Bartnicka, po zaliczeniu wymaganych egzaminów, do publicznej obrony dysertacji zatytułowanej „Badania strukturalne polimerów syntetycznych z wykorzystaniem spektrometrii mas i spektroskopii NMR w ciele stałym” przystąpiła 22 lipca 2011 r.

38. Grant MNiSzW N209 762440 pt.: "Synteza i badania strukturalne liposomalnych nanopęcherzyków polimerowych z enkapsulowanymi substancjami czynnymi farmakologicznie"

(Kierownik grantu: dr Beata Miksa)

Grant realizowany od 6 kwietnia 2011 do 5 kwietnia 2014 r.

Zasadniczym celem badań w pierwszym półroczu grantu była synteza trwałych polimerowych nanopęcherzyków spełniających funkcję sondy (barwnej lub fluorescencyjnej) monitorującej oddziaływania typu antygen - przeciwciało. Polimerowe nanokapsułki zostały otrzymane na szkielecie utworzonych spontanicznie w środowisku wodnym - liposomów powstałych z fosfolipidów (dimyristoyl-*sn*-glicero-3-fosfocholiny - DMPC).

Synteza trwałych polimerowych nanokapsułek polegała na wprowadzeniu do dwuwarstwy lipidowej monomerów hydrofobowych: styrenu, diwinylobenzenu, a także metakrylanu 2-etylo-heksylu. Wyznaczony stosunek molowy DMPC do monomerów wynosił 1/1 lub 1/2. Polimeryzacja rodnikowa prowadzona była w temperaturze pokojowej, w czasie 5 godzin, pod wpływem naświetlania promieniami UV (z zastosowaniem 16 lamp o długości fali emisji $\lambda = 3000 \text{ \AA}$).

Do enkapsulacji wybrano trzy barwniki absorbujące w różnym zakresie długości fal: Procion Red ($\lambda_{\text{abs max}} = 538 \text{ nm}$), Remazol Brilliant Blue R ($\lambda_{\text{abs max}} = 663 \text{ nm}$), Lucifer Yellow ($\lambda_{\text{ex}} = 428 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$) oraz fluorescencyjne kropki kwantowe Cd/Se ($\lambda_{\text{em}} = 585\text{-}595 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{abs}} = 565\text{-}575 \text{ nm}$). W wyniku syntezy otrzymano intensywnie zabarwione, trwałe polimerowe usieciowane nanokapsułki, które mogą być zastosowane jako bezpieczne sondy w diagnostyce medycznej do badania oddziaływań antygen-przeciwciało metodą *in vivo* oraz *in vitro* (podawane jako bezpieczne kontrasty).

Barwne nanolipolimersomy zostały oddzielone od nadmiaru wolnego barwnika przez naniesienie ich wodnej zawiesiny na kolumnę z wypełnieniem: Sephadex G-25 lub G-50. Proces ten został powtórzony trzykrotnie. Molekuły barwników enkapsulowanych wewnątrz polimerowych nanopęcherzyków nie uwalniają się na zewnątrz, a wytworzona cienka otoczka polimerowa o grubości zaledwie kilku nanometrów jest transparentna.

39. Grant MNiSzW N204 407740 pt.: "Synteza koniugatów trifosforanów nukleozydylowych z dendrymerami polipropylenoiminowymi (PPI) oraz z polimerami polietylenoiminowymi (PEI). Zbadanie ich aktywności przeciwnowotworowej w hodowlach komórkowych"

(Kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski)

Grant realizowany od 13 kwietnia 2011 do 12 kwietnia 2014 r.

Pytania, w jaki sposób skutecznie zaatakować nowotwór nie uszkadzając przy tym zdrowych komórek, wciąż nie mają jasnej odpowiedzi. Nad rozwiązaniem tego problemu nieustannie trwają prace w wielu laboratoriach świata.

Duże nadzieje na skuteczne zaatakowanie komórek rakowych dają rozwiązania z wykorzystaniem nanotechnologii. Nanotechnologie wykorzystują między innymi nanostruktury węglowe, rozgałęzione peptydy, dendrymery, liposomy jako nośniki leków. Jednym z leków stosowanych w terapii przeciwnowotworowej są 9- β -D- arabinozylo-2-fluoroadenina czy ara cytydyna. Ich aktywną formą oddziałującą na komórki nowotworowe są odpowiednie trifosforany: trifosforanfludarabiny i trifosforan cytydyny. Celem projektu jest zastosowanie dendrymerów polipropylenoiminowych (PPI) oraz polimerów polietylenoiminowych (PEI) jako nośników trifosforanów nukleozydylowych [trifosforanu fludarabiny (F-ara-ATP), trifosforanu-5'-cytarabiny (ara-CTP) oraz ich analogów siarkowych - α -tiorifosforanu fludarabiny (F-ara-ATP α S), α -trifosforanu-5'-cytarabiny (ara-CTP α S)]. W ten sposób zostaną podjęte próby dostarczenia do komórek nowotworowych aktywnej formy leku.

Zgodnie z harmonogramem projektu badawczego prowadzono badania nad opracowaniem efektywnej metody syntezy F-ara-A-P α i ara-cytydyny-P α . Do syntezy tego typu połączeń zastosowano związki P(III)-OAr, w których grupą opuszczającą w procesie fosfitylacji jest grupa fenoksylowa. Proces fosfitylacji był aktywowany DBU. Wstępne badania dowodzą, że możliwe jest przeprowadzenie syntezy tych połączeń z użyciem nukleozydów (F-ara-A i ara-C) w formie nieblokowanej. Otrzymane połączenia są prekursorami w syntezie trifosforanów F-ara-ATP, F-ara-ATP α S, ara-CTP i ara-CTP α S. Otrzymano dendrymery fosforowe modyfikowane funkcją kwasową na zewnętrznej sferze. Podjęto wstępne badania nad opracowaniem sposobu powiązania otrzymanych dendrymerów z ATP, AMP, ADP.

40. Grant NCN UMO-2011/01/N/ST4/03108 pt.: "Korelacje pomiędzy eksperymentalnymi i teoretycznymi parametrami NMR w uporządkowanych/nieuporządkowanych kryształach molekularnych wybranych peptydów opioidowych"

(Kierownik grantu: mgr Tomasz Pawlak)

Grant realizowany od 6 grudnia 2011 do 5 grudnia 2014 r.

Rozpoczęto realizację projektu.

41. Grant NCN UMO-2011/01/B/ST4/02637 pt.: „Nowe strategie spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach strukturalnych wybranych połączeń bioorganicznych i materiałów funkcjonalnych”

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

Grant realizowany od 1 grudnia 2011 do 30 listopada 2014 r.

Rozpoczęto realizację projektu.

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

(Kierownik grantu: dr hab. Marek Cypryk)

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

Wykonano przewidziane w harmonogramie zadania. Przeprowadzono syntezy nośników polisiloksanowych o różnych strukturach i wykonano reakcje immobilizacji enzymów na tych nośnikach. Aktywność enzymu w połączeniach z polisiloksanem badano za pomocą modelowej reakcji transestryfikacji. Stwierdzono, iż enzym w tak usieciowanych połączeniach zachowuje swą aktywność, ale aktywność ta jest bardzo różna w powtarzanych syntezach, zmienia się także nieregularnie w kolejnych cyklach katalitycznych. Porównując aktywności produktów w zależności od topologii polisiloksanu użytego jako nośnika, stwierdzono, że największą wydajność immobilizacji osiągnięto w przypadku polisiloksanów liniowych. Wydajność immobilizacji na polisiloksanach hiperrozgałęzionych i usieciowanych była znacznie niższa, co wynika z większych ograniczeń przestrzennych w dostępie do grup funkcyjnych. Aktywność układów osadzonych na polisiloksanach hiperrozgałęzionych i usieciowanych była również znacznie niższa. Podczas realizacji projektu napotkano na poważne trudności z powtarzalnością syntez i wyników aktywności. Ponadto wydajności produktów były niskie. Wyniki badań opublikowano w 4 publikacjach będących bądź w druku bądź w przygotowaniu oraz 10 komunikatach na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Grant został zamknięty sprawozdaniem.

43. Grant MNiSzW nr N204 342837 pt.: „Modelowanie złożonych procesów kopolimeryzacji i mikrostruktury kopolimerów metodą Monte Carlo”

(Kierownik grantu: dr hab. Stanisław Sosnowski)

Grant realizowany od 20 sierpnia 2009 do 19 sierpnia 2012 r.

Wykonano wszystkie zadania przewidziane w harmonogramie do realizacji w bieżącym okresie sprawozdawczym. Otrzymane wyniki były przedstawione w czterech publikacjach i trzech komunikatach prezentowanych na konferencjach międzynarodowych. Przeprowadzono wyczerpujące symulacje wpływu równowagi między formą aktywną i uspioną rodników na topologię łańcuchów w wolnorodnikowej i kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej akrylanów. Ustalono związek między stałą szybkości hibernacji rodników trzeciorzędowych a gęstością szczepień i wyjaśniono przyczyny różnej gęstości szczepień w procesach wolnorodnikowym i kontrolowanym. Przeprowadzono wyczerpujące symulacje wymiany segmentalnej zachodzącej podczas reaktywnego mieszania homopolimerów (np. poliestrów). Stwierdzono, że niektóre schematy reakcji stosowane do opisu i modelowania tego procesu prowadzą do uzyskania nieprawidłowych wyników lub mogą być stosowane tylko dla ograniczonego zakresu parametrów. Wskazano schemat, który pozwala poprawnie modelować kinetykę i termodynamikę tego procesu. Praca na ten temat została przygotowana do druku. W jednej z opublikowanych prac wykazano niepoprawność zaleceń IUPAC dotyczących sposobu analizy kinetyki procesu zakańczania w polimeryzacji rodnikowej. Opracowano metodę symulowania procesów z bardzo niskim stężeniem aktywnych cząsteczek. Metoda ta pozwala zmniejszyć skalę symulacji (liczbę cząsteczek w układzie), a więc także czas obliczeń, o trzy rzędy wielkości. Wykonano plan wydatków przewidzianych w 2011 r.

44. Grant NCN UMO-2011/01/N/ST4/03205 pt.: „Zastosowanie metod teoretycznych w badaniach nad hydrolizą tlenków i P-boranów fosfin katalizowaną enzymem CAL-B”

(Kierownik grantu: mgr Grzegorz Krasiński)

Grant realizowany od 01 grudnia 2011 do 30 listopada 2012 r.

Grant został rozpoczęty w grudniu. Wykonano wstępne próby modelowania molekularnego i poszukiwania odpowiedniej metody teoretycznej.

45. Grant MNiSzW nr N507 592738 pt.: „Modyfikacja właściwości polimerów nanoproszkami”
(Kierownik grantu: prof. dr Ewa Piórkowska-Gałęska)
Grant realizowany od 21 kwietnia 2010 do 20 kwietnia 2013 r.

Wytworzono i zbadano szereg kompozytów polimerowych z nano- i mikroproszkami wykorzystując jako matrycę, polipropylen izotaktyczny (iPP) oraz syndiotaktyczny (sPP) natomiast jako wypełniacze kredę, modyfikowaną kwasem stearynowym lub poli(glikolem etylenu) i niemodyfikowaną, o rozmiarze ziaren 80 nm i 700 nm, oraz ditlenek tytanu (rutyl) o rozmiarze ziaren 350 nm i poniżej 100 nm. W przypadku nanokompozytów iPP z 2-5% wag. nano-kredy modyfikowanej kwasem stearynowym uzyskano nieznaczne zwiększenie modułu sprężystości, o ok. 6% w stosunku do czystego iPP przy zachowanym wydłużeniu do zerwania. Nieco większemu wzrostowi modułu o ok.15 % przy zawartości 10% wag. nanonapełniacza towarzyszyło zmniejszenie wydłużenia do zerwania o ok.10%. Nieznaczne, kilkuprocentowe, zwiększenie wydłużenia do zerwania zaobserwowano w nanokompozytach z 0,2% wag. ditlenku tytanu – rutylu. Nanokompozyty z większymi zawartościami (2 i 5 % wag.) rutylu wykazywały wydłużenia do zerwania równe lub nieco mniejsze od odpowiednich wartości dla czystego iPP. Natomiast próbki sPP z zawartością 17 % obj. kredy o rozmiarze ziaren 700 nm wykazały znaczny, 3-krotny, wzrost udarność w stosunku do czystego sPP.

INNE GRANTY

Grant 7. Programu Ramowego; Large scale integrating project, NanCore, NMP3-LA-2008-214148
Microcellular nanocomposite for substitution of Balsa Wood and PVC core material.

Nanokompozyty mikrokomórkowe jako zamienniki drewna Balsa i spienionego twardego polichloru winylu

Kierownik grantu: prof. dr hab. Andrzej Gałęski

Grant realizowany od 1 grudnia 2008 do 30 listopada 2012 r.

Zbadano wpływ nanowłókien PTFE na strukturę oraz właściwości termiczne, mechaniczne i reologiczne nanokompozytów polimerowych na bazie iPP.

Zbadano wpływ wielościennych nanorurek węglowych MWCNT na strukturę oraz właściwości termiczne, mechaniczne i reologiczne nanokompozytów polimerowych na bazie liniowego i rozgałęzionego iPP

Zbadano wpływ nanowłókien węglowych CNF na strukturę oraz właściwości termiczne, mechaniczne i reologiczne nanokompozytów polimerowych na bazie liniowego i rozgałęzionego iPP.

Wyłoczono sześć serii nanokompozytów PP/glinka przy użyciu różnych składów i/lub zróżnicowanych technik wytwarzania. Dla każdej serii zbadano eksfoliację przy użyciu metod mikroskopowych i dyfrakcyjnych. Określono właściwości mechaniczne w stanie stopionym i stałym. Wykonano badania stabilności termicznej i lepkości nanokompozytów w funkcji składu i warunków otrzymywania. Zoptymalizowano metody przygotowywania i wytwarzania materiałów nanokompozytowych Zbadano zależność kinetyki krystalizacji układów PP/glinka w zależności od składu, grubości i metody otrzymywania. Mikroskopowo zbadano lokalizację bezwodnika maleinowego układach PP/glinka przy użyciu autorskiej metody kontrastowania nanokompozytów czterotlenkiem osmu. Wstępne wyniki przedstawiono w postaci komunikatu i posteru.

Wykonano próby spieniania nanokompozytów PP/nanonapełniacz przy użyciu azodikarbonamidu. Dokonano oceny parametrów pianek do produkcji przemysłowej przy użyciu analizy statystycznej zdjęć uzyskanych przy użyciu mikroskopii skaningowej.

Grant Unii Europejskiej: **I 20100253 EC Plastic deformation of biodegradable and classic polymers studied *in situ* by small and wide angle X-ray scattering.** Kierownik dr A. Pawlak
Grant realizowany od stycznia 2011 do grudnia 2011

Kontynuowano badania polimerów przy użyciu promieniowania synchrotronowego, wykorzystując uzyskany dostęp do synchrotronu w Hasylab DESY, Hamburg. Realizowano je w ramach grantu badawczego UE. W 2011 r. dwukrotnie 3-osobowe zespoły z Zakładu Fizyki i Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów prowadziły badania nad rozpraszaniem promieniowania rentgenowskiego przez polimery (dostęp do linii: 3 dni i 3 noce). Uzyskano również nowy grant badawczy UE: **I 20110505 EC, Small angle X-ray scattering studies of plastic deformation in semicrystalline polymers**, z terminem realizacji 1.1.2012-31.12.2012 na 3 dni i 3 noce dostępu do linii A2 w DESY Hasylab, Hamburg.

Grant NCBIr EraNet NEURON/01/2009

Projekt pt: „Protecting against neurodegeneration by somatic gene therapy” przyznany do realizacji w ramach programu EraNet (w ramach 7 Programu Unii Europejskiej).

Zadanie “Silencing the CDK4 and CDK6 genes through RNA interference”

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

Grant realizowany od kwietnia 2009 do kwietnia 2012

Badając zależność postępu cyklu komórkowego od stężenia zastosowanych siRNA, skierowanych na gen cdk4, stwierdzono, iż najwyższe wyciszenie ekspresji genu obserwuje się dla siRNA podanych do komórek w stężeniu 150-200 nM (80-90% wyciszenia docelowego genu). Analiza cyklu komórkowego przeprowadzona na cytometrze przepływowym dowiodła, że wraz z wyciszeniem genu cdk4 następuje wzrost liczby komórek w fazie G1 cyklu komórkowego. Zahamowanie cyklu komórkowego jest zależne od stężenia zastosowanych siRNA. Nie zaobserwowano żadnego wpływu hamowania ekspresji genów Fhit i Hint1 za pomocą RNAi lub ich nadekspresji na poziom cykliny D1 (analiza qRT PCR). Poziom wyciszenia genu cdk4 przez siRNA jest zależny od czasu inkubacji. Zarówno podczas transfekcji komórek HeLa, jak i komórek neuronalnych SH-SY5Y najwyższe wyciszenie docelowego genu otrzymuje się po czasie 48-72 godzin (mRNA i białko). Zahamowanie ekspresji genu cdk4 wpływa na obniżenie ekspresji innych genów ważnych dla przejścia z fazy G1 do fazy S cyklu komórkowego.

Wyciszenie genu cdk4 w komórkach neuronalnych SH-SY5Y ma wpływ na ekspresję niektórych genów białek istotnych dla choroby Alzheimera: poziom PSEN1 (preseniliny 1) obniża się do 60% przy najwyższym wyciszeniu cdk4 (48h), poziom BACE1 obniżał się stopniowo w czasie, natomiast poziom APP nie zmienia się wraz z wyciszeniem cdk4. Podczas stresu oksydacyjnego wywołanego działaniem H₂O₂ zaobserwowano, że komórki HeLa potraktowane siRNA1 skierowanym na gen cdk4 są zatrzymywane w fazie G1 (wzrasta liczba komórek w fazie G1 spada liczba komórek w fazie S), szczególnie w wysokich stężeniach H₂O₂ (10-200 μM) w porównaniu do kontroli.

POIG.01.03.01-00-007/08-00 „Biodegradowalne wyroby włókniste” BIOGRATEX, zadanie „Charakterystyka strukturalna, molekularna i makromolekularna komercyjnie dostępnych polilaktydów”

(Kierownik zadania prof. dr Stanisław Penczek)

grant realizowany od 17 listopada 2008 do 17 listopada 2012 r. Grant stanowi fragment projektu operacyjnego koordynowanego przez Politechnikę Łódzką.

Celem projektu „Biodegradowalne wyroby włókniste” przygotowanego przez Polską Platformę Technologiczną Przemysłu Tekstylnego i koordynowanego przez Politechnikę Łódzką jest opracowanie innowacyjnych rozwiązań technologicznych niezbędnych dla rozwoju gospodarki i poprawy pozycji konkurencyjnej przedsiębiorców na rynku krajowym i zagranicznym poprzez opracowanie szerokiej gamy wyrobów włókienniczych z polimerów biodegradowalnych pochodzących ze źródeł odnawialnych. W CBMiM realizowany jest pakiet zadaniowy PZ 1.1: „Charakterystyka strukturalna, molekularna i makromolekularna komercyjnie dostępnych polimerów PLA”. W realizacji PZ 1.1 biorą udział Zakłady: Chemii Polimerów, Fizyki Polimerów oraz Samodzielne Pracownie: Badań Strukturalnych i Struktury Polimerów.

W 2011 r. kontynuowano badania właściwości termicznych i mechanicznych polilaktydów. Badano wpływ odkształcenia ścinającego stopionego polilaktynu (PLA) NW2002D i NW 4042D na krystalizację. Odkształcenia ścinające intensyfikują proces nieizotermicznej krystalizacji wolno krystalizujących PLA. Efekt zależy silnie od temperatury ścinania, szybkości i czasu ścinania a także od szybkości ochładzania. Dłuższy czas ścinania i wolniejsze ochładzanie przyspieszają krystalizację, natomiast zależność krystaliczności od szybkości ścinania wykazuje maksimum wynikające najprawdopodobniej z wpływu wydzielającego się ciepła na temperaturę próbki. Większą krystaliczność uzyskuje się w przypadku PLA o mniejszej zawartości D-laktynu; wpływ zawartości D-laktynu przeważa nad wpływem masy cząsteczkowej. W próbkach poddanych ścinaniu obserwuje się cylindryczne struktury co wskazuje na powstawanie pod wpływem odkształceń ścinających zarodków rzędowych.

Badano także wpływ jednoosiowego rozciągania, w szerokim przedziale temperatury, 25-65 °C, i różnej początkowej szybkości odkształcania, 4, 40 i 400%/min⁻¹, dwu komercyjnych PLA różniących się zawartością D-laktynu w celu skorelowania zależności naprężenie-odkształcenie z ewolucją struktury. Struktura próbek rozciąganych do wybranych wydłużeń była badana metodami rentgenowskimi i kalorymetrycznymi. Ponadto, rozciąganie poniżej T_g było bezpośrednio obserwowane za pomocą mikroskopii optycznej.

Przeprowadzono końcowe badania procesów polimeryzacji jednoczesnej węglanu 2,2-dimetylotrimetylenowego (DTC) z L,L- laktynem (LA) przy użyciu alkoholanu glinu zawierającego chiralny ligand o dużej zawadzie przestrzennej Wykonano odpowiednie pomiary kinetyczne, które wykazały że szybkość propagacji obu komonomerów jest porównywalna, podczas gdy w procesach homopolimeryzacji

węglany polimeryzują do 100 razy szybciej niż laktyd. Ze względu na potencjalne znaczenie procesów inicjowanych w obecności silnego kwasu protonowego (układy wolne od atomów metali) rozpoczęto cykl badań nad kationową kopolimeryzacją L,L-laktydu z cyklicznymi węglanami.

Przeprowadzono cykl badań nad kationową kopolimeryzacją L,L-laktydu (LA) z cyklicznymi węglanami: trimetylowym (TMC) i jego estrową pochodną estrową, inicjowanych małowcząsteczkowym alkoholem (izopropanol) w obecności kwasowego katalizatora (kwas trifluorometanosulfonowy). Potwierdzono zjawisko zrównania szybkości reakcji obu komonomerów, co znacząco odbiega od procesów homopolimeryzacji obu monomerów, w których to węglany propagują do 100 razy szybciej niż laktyd. W celu potwierdzenia wyników pomiarów kinetycznych przeprowadzono odpowiednie badania mikrostruktury otrzymanych łańcuchów kopolimerów w oparciu o technikę rezonansu magnetycznego (^{13}C NMR). Wykazano, że rozkład merów w kopolimerze jest zbliżony do beładnego, z niewielką tendencją do przemienności.

Kontynuowano badania wpływu nanorurek węglowych na właściwości fizyko-chemiczne PLA. Zbadano stopień funkcjonalizacji nanorurek węglowych łańcuchami PLA. Przy pomocy wirówki i przez zastosowanie odpowiedniego układu rozpuszczalników oddzielono wolny polilaktyd od nanorurek. Okazało się że tylko około 10-15% polilaktydu w otrzymanych układach jest kowalencyjnie przyłączona do matrycy polimerowej. Reszta otrzymanych materiałów stanowi nieprzyłączony polimer. Wynika z tego, że niewielka, znacznie mniejsza niż przypuszczano, ilość przyłączonego kowalencyjnie polimeru do nanorurek węglowych umożliwia otrzymanie stabilnych termicznie stereokompleksów PLA. Odseparowane nanorurki sfunkcjonalizowana PLA zostaną dodane do komercyjnie dostępnych polilaktydów i zostanie zbadany wpływ tych nanonapełniaczy na krystalizację i właściwości termiczne handlowo dostępnych PLA. W celu dokładniejszego zbadania obserwowanych efektów wykonano szczegółowe badania CP-MAS NMR.

Podjęto próby określenia dynamiki wewnątrz- i międzycząsteczkowej w badanych próbkach krystalicznego PLLA. Wykonano serię eksperymentów NMR typu PISEMA (*Polarization Inversion Spin Exchange at the Magic Angle*) oraz CODEX (*Center-band Only Detection of EXchange*) w różnych temperaturach. Eksperymenty te pozwolą na opis sposobów ruchów grup metylowych i metinowych oraz ewentualnie na określenie prędkości tego typu ruchów. Wstępnie uzyskane wyniki otrzymane dla kompozytów PLLA/MWCNT-OH wskazują, iż grupy metinowe są znacznie usztywnione, a grupy metylowe wykonują dynamiczne obroty wokół własnej osi. Z kolei przy zwiększeniu temperatury pomiarów próbek (do 50 i 100°C), dynamiczne obroty grupy metylowej ulegają zmniejszeniu, co może być spowodowane przez zbliżanie się do siebie dwóch lub trzech helis w wyniku ruchów, jakie następują w wyższej temperaturze. Badany aspekt dynamiki molekularnej może pomóc wyjaśnić fizyczny proces krystalizacji jak i międzycząsteczkowego organizowania się polilaktydów w struktury o określonej topologii

POIG.01.03.01-00-004/08 „Funkcjonalne nano- i mikromateriały włókiennicze” NANOMITEX

Projekt realizowany od 1 stycznia 2009 do 31 grudnia 2012 r., kierownik zadania prof. S. Słomkowski, projekt koordynowany przez Instytut Włókiennictwa

Opracowano syntezę mikrokapsuł PCM n-heksadekanu z polisiloksanem jako enkapsulantem. Synteza prowadzona jest w kilku następujących etapach: 1. Modyfikacja prekursora materiału enkapsulującego, polyhydrometylosiloksanu przez przyłączenie 1,3-dihydotetrametylodisiloksanu a następnie przez przyłączenie do części grup SiH pozostałych w polimerze grup alkoksyloowych izopropoksylowych i metoksyloowych. 2. Formowanie mikrokapsuł w homogenizatorze w układzie zmodyfikowany polimer, n-heksan i katalizator reakcji sieciowania, poliwinylpiperolidon, woda. 3. Utwardzanie powłoki mikrokapsuł w warunkach pozwalających na wyeliminowanie ich agregacji. 5. wydzielanie i oczyszczanie mikrokapsuł. Wykonano badania termiczne mikrokapsuł i badania w mikroskopie elektronowym.

Opracowano sposób otrzymywania mikrosfer polilaktydowych zawierających związki biobójcze metodami „z emulsji” i rozpyłową. Zoptymalizowano parametry strukturalne mikrosfer ze względu na możliwości ich wprowadzania i wiązania z włókninami celulozowymi i poliestrowymi. Zbadano (we współpracy z partnerami realizującymi projekt) zależności profilu kinetycznego uwalniania związków biologicznie czynnych od budowy mikrosfer.

POIG.01.03.01-00-018/08-00 ”Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu” MARGEN

(kierownik zadania- prof. A. Gałęski), koordynator Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN.

W Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów i Zakładzie Fizyki Polimerów kontynuowano badania nad modyfikacją polilaktydu (PLA) kopolimerami blokowymi glikolu etylenowego (EG) i glikolu propylenowego (EP) o budowie PEG-PPG-PEG, różniących się długością bloków PEG i PPG, jak również kopolimeru PPG-PEG-PPG oraz PPG-PEG. Celem badań było określenie wpływu budowy chemicznej kopolimerów na ich

mieszalność z PLA. Większa długość bloku PPG pogarszała mieszalność z PLA, natomiast większa długość bloku PEG tę mieszalność poprawiała. W zależności od budowy chemicznej kopolimerów i ich zawartości można uzyskać układy mieszalne na poziomie molekularnym lub układy z separacją fazową.

Wyniki dotyczące plastyfikacji PLA i wywołanej nią poprawy ciągliwości zarówno amorficznego jak i częściowo-krystalicznego PLA przedstawiono w publikacji: M. Kowalczyk, M. Pluta, E. Piorkowska, N. Krasnikova. *Plasticization of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*. J.Appl.Polym.Sci.- w druku, oraz 1 komunikatu na konferencji krajowej i 1 posteru na konferencji międzynarodowej.

Znaczną poprawę ciągliwości, zarówno amorficznego jak i częściowo-krystalicznego, można również osiągnąć modyfikując PLA kopolimerami blokowymi glikolu etylenu i glikolu propylenu, w układach z separacją fazową. Wymaga to uzyskania struktury charakteryzującej się dobrą dyspersją wtrąceń kopolimeru, co zależy głównie od zawartości kopolimeru, jego budowy chemicznej i warunków mieszania. Układy takie charakteryzują się dość wysoką temperaturą zeszklenia, ok 50°C, a ponadto, w przypadku amorficznego PLA, przezroczystością. Uzyskane wyniki są przedmiotem przygotowywanego zgłoszenia patentowego.

POIG.01.01.02-10-025/09 „Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliestrów z wykorzystaniem surowców odnawialnych” BIOPOL

projekt koordynowany przez CBMM PAN; kordynator projektu prof. dr Stanisław Słomkowski, grant realizowany od 01 stycznia 2010 do 31 grudnia 2013 r.

Projekt jest realizowany przez konsorcjum w składzie: Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi, Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi i Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej. Instytucją koordynującą (liderem projektu) jest CBMiM PAN. Prowadzone prace obejmują następujące pakiety zadaniowe: (PZ 1) Opracowanie technologii wytwarzania polilaktydu (PLA) w modelowej instalacji badawczej (instalacja PLA), (PZ 2): Opracowanie technologii wytwarzania alifatyczno-aromatycznego biodegradowalnego poliestru (IBPE) w modelowej instalacji badawczej (instalacja IBPE), (PZ 3) Badania procesów modyfikacji chemicznej PLA, IBPE oraz układów PLA-IBPE, (PZ 4) Badania procesów przetwarzania PLA, IBPE, PLA-IBPE, (PZ 5) Analiza informacji o pracach konkurencyjnych, oraz (PZ 6) Zarządzanie i promocja. CBMiM uczestniczy w realizacji wszystkich wymienionych wyżej pakietów zadaniowych. W Zakładzie Chemii Polimerów (**ZChP**) realizowane są pakiety: PZ1, PZ2, PZ3, PZ5 i PZ6; w Zakładzie Fizyki Polimerów (**ZFP**) i w Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów (**SPSP**): PZ4, PZ5; w Zakładzie Inżynierii Materiałów Polimerowych (**ZIMP**): PZ3, PZ5 i PZ6.

W **ZChP** przeprowadzono obszerne badania homo- i kopolimeryzacji cyklicznych estrów (głównie L,L-laktydu (LA) i β -butyrolaktonu (BL)) katalizowanej pochodnymi nie zawierającymi atomów metali: silnymi kwasami protonowymi oraz sinymi nukleofilami azotowymi. W początkowym stadium zbadano kationową homopolimeryzację BL wykazując, że podobnie jak w przypadku homopolimeryzacji LA będzie ona wg. mechanizmu Aktywowanego Monomeru (AM). Obecność drugorzędowych jonów oksoniowych jako aktywnych centrów wzrostu wykazano śledząc zmiany przesunięcia chemicznego kwasowych atomów wodoru w widmach ^1H NMR. Ustalono, że w kopolimeryzacji BL i LA, w początkowym stadium polimeryzuje szybko BL, a dopiero po jego wyczerpaniu zaczyna polimeryzować LA. W ten sposób, pomimo obecności obu komonomerów równocześnie w środowisku reakcji, polimeryzacja będzie jako polimeryzacja sekwencyjna prowadząc do kopolimeru blokowego. Powstawanie kopolimeru blokowego wykazano zarówno na podstawie analizy przebiegu procesu jak i badania produktów (widma ^1H i ^{13}C NMR, termogravimetria). W ramach badań procesu kationowej polimeryzacji cyklicznych estrów zbadano także możliwość zastosowania amidu trifluorometanosulfonowego jako katalizatora polimeryzacji L,L-laktydu. Na tej podstawie złożono zgłoszenie patentowe.

Prowadzono też systematyczne badania polimeryzacji LA wobec nowej klasy inicjatorów zawierających w jednej cząsteczce centra katalityczne i inicjujące (tzw. „Katalini”, np. 2-hydroksyetylo-DBU lub N6-2-hydroksyetyloadenina); opracowano warunki procesu kontrolowanego.

Prowadzono prace rozpoznawcze dotyczące syntezy hybryd nieorganiczno-organicznych zawierających sekwencje PLA. Przeprowadzono modyfikację hydroksyapatytu kopolimerem kwas bisfosfonowy-alkohol winylowy w celu uzyskania przenośnika w polimeryzacji laktydu. Przeprowadzono kopolimeryzację tetraetylofosfonianu winylidenu (BF) z kwasem akrylowym (AA).

W **ZIMP** opracowano i wykonano serię syntez kopolimerów liniowych i szczepionych zawierających bloki polilaktydowe i polisiloksanowe o kontrolowanej długości. Opracowano sposób syntezy kopolimerów poli(tlenek etylenu)-*b*-poliglicydol z grupami aminowymi-*b*-polilaktyd o ciężarach cząsteczkowych poszczególnych bloków kontrolowanych w zakresie od 1000 do 100000. Zbadano procesy adsorpcji wybranych białek występujących w płynach ustrojowych ssaków (albuminy i globuliny) na foliach PLLA i PDLA w zależności od budowy chemicznej i stopnia krystaliczności kopolimeru wpływających na strukturę warstwy powierzchniowej.

W **ZFP** i **SPSP** badano modyfikację PLA kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym, zsyntezowanym z mieszaniny estru dimetylowego kwasu tereftalowego, estrów dimetylowych alifatycznych kwasów dikarboksylowych (bursztynowego, glutarowego, adypinowego) oraz 1,4-butandiolu w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi. Do badań wykorzystano kopoliestry o średniej wagowej masie molowej od 47 do 55 kg mol⁻¹ i różnej zawartości merów alifatycznych i aromatycznych, jak również PLA produkcji NatureWorks LLC, USA, o dużej, 18% zawartości D-laktydu. Mieszaniny o zawartości od 15-25 % wag. kopoliestru, wytworzone poprzez mieszanie składników w stanie stopionym, wykazywały wydłużenie do zerwania od 7 do 20 razy większe niż czystego PLA oraz udarową wytrzymałość na zerwanie większą, do 3 razy, niż wytrzymałość czystego PLA. Wyniki zostały wykorzystane w zgłoszeniu patentowym: M. Kowalczyk, E. Piórkowska, A. Gałęski, A. Pawlak, M. Pluta, S. Dutkiewicz, T. Fiszer, Z. Młodzikowski, K. Grzebieniak: *Modyfikowana kompozycja zawierająca polimer laktydu oraz sposób jej wytwarzania*. Zgłoszenie do URP, 2011, Nr P-396772.

Ponadto, zbadano mechanizm poprawy ciągliwości PLA (Hycail HM1011, o zawartości D-laktydu 4,6%) poprzez mieszanie z kopoliestrem alifatyczno-aromatycznym. Badania struktury rozciągniętych jednoosiowo próbek mieszanin z zawartością od 5 do 35% wag. kopoliestru, metodami skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM i TEM) oraz rozpraszania promieni X pod małymi kątami (SAXS) pokazały, że wtrącenia kopoliestru nie generują rys naprężeniowych natomiast ograniczają rozprzestrzenianie rys tworzących się na powierzchni. Natomiast we wtrąceniach kopoliestru rozproszonych w matrycy PLA zachodziła kawitacja ułatwiająca deformację plastyczną amorficznej matrycy poprzez pasma ścinania. Wyniki te są przedmiotem publikacji przygotowywanej do druku.

POIG.01.01.02-10-123/09-00 „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku” *BIOMASA*; projekt koordynowany przez Politechnikę Łódzką

pakiet zadaniowy PZ 3.5: „Opracowanie warunków otrzymywania polilaktydu do celów włóknotwórczych i termoformowania”, kierownik zadania: prof. P. Kubisa

W ramach projektu systematycznie badano jakość próbek L,L-laktydu wytwarzanych w zespole Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych (IBWCh) początkowo z handlowego kwasu mlekowego a w końcowym okresie roku z kwasu mlekowego otrzymanego z procesu fermentacji biomasy w zespole Politechniki Łódzkiej. Jakość próbek laktydu oceniano na podstawie analizy produktu polimeryzacji prowadzonej w standardowych warunkach.

Niezależnie realizowano program badawczy, który dotyczył opracowania metod wytwarzania funkcjonalizowanych polimerów (oligomerów) laktydu (LA) metoda kationowej polimeryzacji wg mechanizmu Aktywowanego Monomera (AM). Koncentrowano się na dwu typach produktów:

- a. makromonomerach LA,
- b. polimerach LA zawierających na jednym z końców łańcucha grupę cieczy jonowej.

Ad. a

Stosując jako inicjatory polimeryzacji akrylan i metakrylan hydroksyetylowy otrzymano serię oligomerów o ciężarach cząsteczkowych M_n w granicach $1-5 \times 10^3$ zawierających na jednym z końców łańcucha (jako grupę początkową) grupę akrylową bądź metakrylową. Budowę produktów potwierdzono na podstawie analizy widm ¹H i ¹³C NMR oraz widm MALDI TOF. Wykazano, że w kopolimeryzacji z monomerycznym akrylanem bądź metakrylanem makromonomery wbudowują się do makrocząsteczki.

Stosując jako inicjator alkohol propargylowy otrzymano serię oligomerów o ciężarach cząsteczkowych M_n w granicach $1-5 \times 10^3$ zawierających na jednym z końców łańcucha (jako grupę początkową) grupę propargylową. Budowę produktów potwierdzono na podstawie analizy widm ¹H i ¹³C NMR oraz widm MALDI TOF. W modelowych układach wykazano ich reaktywność w reakcjach typu „click” z azydami oraz tiolami oraz otrzymano kopolimer blokowy PLA/POE przyłączając do PLA zawierającego grupę propargylową poli(tlenek etylenu) z końcową grupą azydową.

Wyniki przedstawiono w publikacji: M. Bednarek, M. Baško „Synthesis of functionalized polylactide by cationic activated monomer polymerization” przesłanej do druku w czasopiśmie *Reactive and Functional Polymers* (po recenzji, przygotowywana ostateczna wersja) oraz w publikacji: M. Bednarek „Zastosowanie kationowej polimeryzacji według mechanizmu Aktywowanego Monomera oraz reakcji typu click do syntezy funkcjonalizowanego polilaktydu”, przesłanej do druku w czasopiśmie *Polimery*.

Ad. b

Stosując jako inicjator modyfikowaną (wg własnej oryginalnej metody) ciecz jonową: czterofluoroboran 1-butylo-2-hydroksymetylo-3-metyloimidazoliowy otrzymano oligomery L,L-laktydu i D,D-laktydu o ciężarach cząsteczkowych $3-5 \times 10^3$ zawierające na jednym z końców łańcucha (jako grupę początkową) grupę cieczy jonowej. Budowę produktów potwierdzono na podstawie analizy widm ¹H NMR oraz widm MALDI TOF. Potwierdzono informacje z literatury, że wskutek oddziaływania grup cieczy jonowych z powierzchnią nanorurek węglowych następuje stabilizacja zawiesin nanorurek w organicznych rozpuszczalnikach. Na podstawie pomiarów szybkości sedymentacji zawiesin oraz na podstawie obrazów skaningowej

mikroskopii elektronowej oceniono wpływ PLA związanego (poprzez grupy jonowe) oraz PLA niezwiązanego (pozostającego w roztworze) na stabilność zawiesin.

Wyniki przedstawiono w publikacji : T. Biedroń, Ł. Pietrzak, P. Kubisa, *Ionic Liquid Functionalized Polylactide by Cationic Polymerization: Synthesis and Stabilization of Carbon Nanotube Suspensions*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 19, 5239–5244, 2011

zadanie 4.1.2: Opracowanie nowych materiałów opartych na polilaktydzie i napełniaczach mineralnych do zastosowań na opakowania. (kierownik zadania 4.1.2. – prof. A. Gałęski)

W Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów i Zakładzie Fizyki Polimerów badano wpływ rozmiaru nano-napełniacza na właściwości nanokompozytów polilaktydu (PLA). Do badań wykorzystano PLA produkcji NatureWorks LLC(USA) o zawartości D-laktydu 2.5% wag. Wytworzono i zbadano nanokompozyty PLA z od 2,5 do 10 % wag. kredy o średnim rozmiarze ziaren 40 i 80 nm, modyfikowanej kwasem stearynowym i niemodyfikowanej. Zbadano wpływ krystaliczności matrycy i rozmiaru ziaren na właściwości mechaniczne. Rozmiar ziaren nie miał istotnego wpływu na właściwości mechaniczne nanokompozytów, natomiast krystaliczność pogarszała ich zdolność do plastycznej deformacji. Powszechnie stosowane jest modyfikowanie kredy kwasem stearynowym i stearynianem wapnia. Stwierdzono, że mieszaniny PLA z 5% wag. kwasu stearynowego i z 5% wag. stearynianu wapnia, badane metodą termogravimetrii (TGA), charakteryzowały się temperaturą utraty masy obniżoną o od 50 do 70°C, w zależności atmosfery (azot, powietrze) i analizowanego parametru (onset, temperatura maximum szybkości rozkładu), co wskazuje na potrzebę stosowania innej modyfikacji kredy przeznaczonej do napełniania PLA. Wytworzono ponadto hybrydowe kompozyty PLA z 5 % wag. kredy o ziarnach 80 nm, modyfikowanej kwasem stearynowym, i z 15 % wag. włókien celulozowych oraz nanokompozyty PLA z 3% wag. modyfikowanego organicznie montmoryllonitu (Cloisite 30B) i z 15% wag. włókien celulozowych. Rozpoczęto charakteryzowanie ich struktury, właściwości termicznych i mechanicznych. Badano również plastyfikację PLA poli(glikolami etylenu) (PEG) o różnej architekturze cząsteczki. Wyniki tych ostatnich badań są przedmiotem przygotowywanego zgłoszenia patentowego. Natomiast wyniki dotyczące nanokompozytów z kredą były przedmiotem posteru na konferencji krajowej.

PO IG 1.3.2 Wsparcie ochrony prawnej własności przemysłowej tworzonej w jednostkach naukowych w wyniku prac B+R, **od 1 lipca 2011 do 31 grudnia 2013**

CBMiM PAN uczestniczy w realizacji projektu: *Nowe układy zawierające zdelokalizowane wiązania wielokrotne do zastosowań w organicznej optoelektronice: mono-, oligo- i polimeryczne układy tiofenowe funkcjonalizowane w pozycji 3 pierścienia tiofenowego wybranymi podstawnikami zawierającymi stereogeniczny heteroatom oraz policykliczne skondensowane węglowodoryaromatyczne i heteroaromatyczne*; akronim PATENT

Zrealizowano wszystkie zadania przewidziane do realizacji w III i IV kwartale 2011, polegające na wykonaniu wskaźnika produktu 1 w postaci zgłoszenia patentowego krajowego (P 396700, 19.10. 2011r., P. Bałczewski, A. Bodzioch, J.Skalik, „Sposób wytwarzania policyklicznych, skondensowanych węglodorów aromatycznych i heteroaromatycznych”).

Zlecenie Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych: **Modyfikowanie zdolności do krystalizacji biodegradowalnych kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych otrzymywanych metodą polikondensacji w stanie stopionym.**

Zlecenie realizowano w Zakładzie Fizyki Polimerów i Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów.

Zbadano strukturę chemiczną i zdolność do krystalizacji serii kopoliestrów aromatyczno - alifatycznych Instytutu Biopolimerów i Włókien Chemicznych. Za pomocą analizy NMR zbadano sekwencyjność otrzymanych materiałów, która wykazała, iż badane kopoliestry posiadają strukturę zbliżoną do randomicznej. Wykonano również badania właściwości termicznych (DSC) oraz obserwacje pod mikroskopem optycznym w celu zbadania zdolności do krystalizacji kopoliestrów aromatyczno-alifatycznych. Obserwacje pod mikroskopem wykazały, iż kopoliester krystalizuje w postaci drobnych sferolitów, które wypełniają całą objętość próbki. Zbadano wpływ wybranych nukleantów na zdolności krystalizacyjne serii kopoliestrów aromatyczno-alifatycznych. Otrzymane mieszaniny zostały poddane badaniu właściwości termicznych (DSC) w celu określenia wpływu poszczególnych środków zarodkujących na wzrost temperatury krystalizacji. W wyniku wykonanych analiz okazało się, iż najlepszym nukleantem dla kopoliestru alifatyczno-aromatycznego okazała się zielona ftalocyjanina. Otrzymane mieszaniny zostały również zbadane za pomocą mikroskopii świetlnej i sił atomowych. W części próbek twierdzono występowanie dwóch frakcji krystalitów o różniących się pokrojach.

Grant MNiSzW: N209 149736 „Nowe elektrolity polimerowe oparte na poli(tlenku etylenu) o strukturze rozgałęzionej” (wykonawca G. Łapienis)
(Kierownik grantu dr inż. Michał Marzantowicz, Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej)
grant realizowany od 16 kwietnia 2009 do 16 kwietnia 2012 r

Współpraca w wykonywaniu w/w grantu polegała na przeprowadzeniu analizy i charakterystyki otrzymanych rozgałęzionych polimerów zawierających łańcuchy poli(tlenku etylenu) i zakończonych różnymi grupami funkcyjnymi. Polimery te używane są w badaniach nad nowymi elektrolitami polimerowymi w celu zastosowania ich jako składników stałych elektrolitów.

Projekt realizowany we współpracy z firmą **GERON INC.**, Menlo Park, CA: Badania nad nowymi inhibitorami telomerazy. Z uwagi na zawartą między współpracującymi stronami umowę o poufności, wyniki uzyskane w ramach prowadzonych eksperymentów nie zostaną przedstawione w niniejszym sprawozdaniu (kierownik projektu prof. B. Nawrot).

Projekt realizowany we współpracy z Firmą **ADAMED**: „Optymalizacja detekcji białek szlaku p53 w wybranych liniach komórkowych” Z uwagi na zawartą między współpracującymi stronami umowę o poufności, wyniki uzyskane w ramach prowadzonych eksperymentów nie zostaną przedstawione w niniejszym sprawozdaniu (kierownik projektu dr M. Cieślak).

Podpisano przedłużenie współpracy z firmą **Dow Corning Europe** (kierownik grantu dr hab. M. Cypryk), w ramach której planuje się opracowanie i optymalizację warunków nowych metod syntezy polisiloksanów.

SPRAWOZDANIE
ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

Wymiana osobowa

Wymiana osobowa

W 2011 roku w CBMiM PAN przebywało 15 pracowników naukowych z zagranicy, a 105 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),
- 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 odgrywa istotną rolę w realizowaniu programu badawczego CBMiM.

W 2011 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 19 prac.

SPIS

PUBLIKACJI, REFERATÓW i KOMUNIKATÓW

Spis publikacji wydrukowanych w 2011 r.

(z prawej strony tytułu czasopisma podano **wartość IF'2010**)

a. Monografie, syntezy, podręczniki:

1. W. T. Markiewicz, H. Koroniak, A. Chworos, P. Mucha, J. Barciszewski
Od chemii bioorganicznej do biologii chemicznej
Rozdział w *Misja nauk chemicznych* red. B. Marciniak; Wydawnictwo Nauka i Innowacje sp. z o.o., Poznań 2011, str. 109-124
2. P. Bałczewski, J. Skalik
Quinquevalent organophosphorus acids
Organophosphorus Chemistry, D. W. Allen, J. C. Tebby, D. Loaks (Eds.), RSC Publishing, vol. **40**, 217-296 (2011)
3. P. Łyżwa
Alkanesulfonic acids and acyclic derivatives: Application of alkanesulfonic halides in organic synthesis
Science of Synthesis, Knowledge Updates, pp. 469-499 (2011-2012)
4. J. Drabowicz, J. Lewkowski, J. Ścianowski
Selenium compounds with valency higher than two
Organoselenium Chemistry—Synthesis and Reactions, T. Wirth (Ed.), WILEY-VCH, pp. 191-256 (2011)
5. M. Mikołajczyk, P. Kielbasiński
Biotransformacje – ekologiczny kierunek syntezy i chirotechnologii
Rozdział w *Misja Nauk Chemicznych*, pod red. B. Marciniaka, Wydawnictwo Nauka i Innowacje, str. 125-140 (Poznań 2011)
6. S. Penczek, Z. Florjańczyk
Makrocząsteczki i polimery – u podstaw molekularnej biologii, medycyny i nowoczesnych materiałów
rozdział w książce *Misja nauk chemicznych* pod red. B. Marciniaka, Wydawnictwo Nauka i Innowacje, 2011, str. 193-196
7. P. Kubisa, K. Czaja
Nowe metody polimeryzacji
rozdział w książce *Misja nauk chemicznych* pod red. B. Marciniaka, Wydawnictwo Nauka i Innowacje, 2011, str. 197-212
8. S. Słomkowski, A. Duda
Polimery z surowców odnawialnych
rozdział w książce *Misja nauk chemicznych* pod red. B. Marciniaka, Wydawnictwo Nauka i Innowacje, 2011, str. 225-235
9. *Macromolecular Symposia, Special Issue: Ionic polymerization – IP'09* pod red. S. Penczka i A. Dudy, Wiley, Vol. 308, October 2011

b. Artykuły przeglądowe:

IF'2010

1. P. Guga, M. Koziolkiewicz
Phosphorothioate Nucleotides and Oligonucleotides – Recent Progress in Synthesis and Application.
Chem Biodiver., **8**, 1642-1681 (2011) 1,926
2. E. Radzikowska
Wykorzystanie reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena do modyfikacji nukleozydów i oligonukleotydów
Wiadomości Chemiczne, **65**, 1-28 (2011)
3. B. Nawrot, E. Sochacka, M. Döchler
tRNA structural and functional changes induced by oxidative stress
Cell. Mol. Life Sci., **68**, 4023-4032 (2011) 7.047
4. P. Kielbasiński
Biocatalysis in organosulfur chemistry
Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., **186**, 1104-1118 (2011) 0,621

5. Z. H. Kudzin, M. H. Kudzin, J. Drabowicz, C. Stevens
Aminophosphonic acids – phosphorus analogues of natural amino acids. Part I: Stoichiometric reagents
Curr. Org. Chem., **15**, 2015-2071 (2011) 2,920
6. M. H. Kudzin, Z. H. Kudzin, J. Drabowicz
Thioureidoalkanephosphonates in the synthesis of 1-aminoalkylphosphonic acids. The Ptc – aminophosphonate method
Arkivoc, 227-269 (2011) 1,906
7. A. Pawlak, A. Gałęski
Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers
Polimery, **56**, 627-636 (2011)
8. S. Slomkowski, J. V. Alemán, R. G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R. G. Jones, P. Kubisa, I. Meisel, W. Mormann, S. Penczek, R. F. T. Stepto
Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011)
Pure Appl. Chem., **83**, 2229-2259 (2011) 2,128
9. S. Slomkowski, M. Gosecki
Progress in nanoparticulate systems for peptide, proteins and nucleic acid drug delivery
Current Pharmaceutical Biotechnology, **11**, 1823–1839 (2011) 3,455
10. M. J. Potrzebowski, S. Kaźmierski, H. Kassassir, B. Miksa
Phosphorus-31 NMR Spectroscopy of Condensed Matter
Annual Reports on NMR Spectroscopy, **72**, 35-114 (2010)

c. Artykuły naukowe:

1. E. Sochacka, K. Kraszewska, M. Sochacki, M. Sobczak, M. Janicka, B. Nawrot
The 2-thiouridine unit in the RNA strand is desulfured predominantly to 4-pyrimidinone nucleoside under in vitro oxidative stress conditions
Chem. Commun., **47**, 4914–4916 (2011) 5,787
2. R. Dolot, M. Ozga, A. Krakowiak, B. Nawrot
High-resolution X-ray crystal structure of rabbit histidine triad nucleotide-binding protein 1 (rHINT1) - adenosine complex at 1.10 Å resolution
Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography (Acta Cryst. D), **2011**, 601-607 6,326
3. J. Wilczynski, M. Duechler, M. Czyz
Targeting NF-κB and HIF-1 Pathways for the Treatment of Cancer: Part I
Arch. Immunol. Ther. Exp., **59**, 289-299 (2011) 1,989
4. J. Wilczynski, M. Duechler, M. Czyz
Targeting NF-κB and HIF-1 Pathways for the Treatment of Cancer: Part II
Arch. Immunol. Ther. Exp., **59**, 301-307 (2011) 1,989
5. T. Ostrowski, P. Januszczyk, M. Cieślak, J. Kazmierczak-Baranska, B. Nawrot, E. Bartoszak-Adamska, J. Zeidler
5-Ethynyl-1-β-d-ribofuranosyl-1H-[1,2,3]triazole-4-carboxylic acid amide (ETCAR) and its analogues: Synthesis and cytotoxic properties
Bioorg. Med. Chem., **19**, 4386-4398 (2011) 2,978
6. A. Krakowiak, R. Pęcherzewska, R. Kaczmarek, A. Tomaszewska, B. Nawrot, W. J. Stec
Evaluation of influence of Ap(4)A analogues on Fhit-positive HEK293T cells; cytotoxicity and ability to induce apoptosis
Bioorg. Med. Chem., **19**, 5053-5060 (2011) 2,978
7. A. Tomaszewska, P. Guga, W. J. Stec
Diastereomerically Pure Nucleoside-5'-O-(2-thio-4,4-pentamethylene-1,3,2-oxathia-phospholane)s-Substrates for Synthesis of P-Chiral Derivatives of Nucleoside-5'-O-phosphorothioates
Chirality, **23**, 237-244 (2011) 2,892
8. M. Sierant, Xianbin Yang, M. Janicka, Na Li, Carlos Martinez, Tom Hassell, B. Nawrot
siRNAs with phosphorodithioate modification
Conference Book od SCNAC 2011, Coll. Symp. Ser., **12**, 135-139 (2011)

9. K. Kulik, E. Radzikowska, R. Kaczmarek, J. Baraniak, W. J. Stec, E. De Clercq, J. Balzarini, C. Pannecouque
Synthesis and an antiviral activity evaluation of nucleoside 5'-O-(N-acyl) phosphoramidates
Antivir Chem. Chemother., **21**, 143-50 (2011)
10. K. Ebenryter, S. Jankowski, J. Karolak-Wojciechowska, A. Fruziński, J. Kamierczak-Baranska, B. Nawrot, E. Sochacka
2-Thiozebularine synthesis, analysis of its solid state and solution conformation and cytotoxicity towards HeLa and K562 cancer cells
Coll. Czech. Chem. Commun., **76**, 1103-1119 (2011) 0,853
11. D. G. Piotrowska, M. Cieślak, K. Królewska, A. E. Wróblewski
Design, synthesis and cytotoxicity of a new series of isoxazolidines derived from substituted chalcones
Eur. J. Med. Chem., **46**, 1382-1389 (2011) 3,193
12. D. G. Piotrowska, M. Cieślak, K. Królewska, A. E. Wróblewski
Design, synthesis and cytotoxicity of a new series of isoxazolidine based nucleoside analogues
Arch. Pharm. Chem., Life Sci., **11**, 301-310 (2011) 1,529
13. I. E. Głowacka, M. Cieślak, D. G. Piotrowska
Synthesis of Novel 1-Hydroxy-2(1,2,3-triazol-1-yl)ethylphosphonates and 2-Hydroxy-3-(1,2,3-triazol-1-yl)propylphosphonates
Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem, **186**, 431-449 (2011) 0,621
14. M. Sobczak, K. Kubiak, M. Janicka, M. Sierant, B. Mikołajczyk, B. Nawrot
Synthesis, physico-chemical and biological properties of DNA and RNA oligonucleotides containing short alkylamino internucleotide bond
Coll. Czech. Chem. Commun., **76**, 1471-1486 (2011) 0,853
15. D. Missirlis, A. Chworos, C. J. Fu, H. A. Khant, D. V. Krogstad, M. Tirrell
Effect of the Peptide Secondary Structure on the Peptide Amphiphile Supramolecular Structure and Interactions.
Langmuir, **27**, 6163-6170 (2011) 4,269
16. R. Kruszyński, E. Czubacka, A. Trzęsowska-Kruszyńska, T.J. Bartczak, K.B. Bruzik, P. Knopik, Z.H. Kudzin, W.J. Stec, W.M. Wolf
Conformation of sterically hindered 4-methyl-2-oxo-2-dioxaphosphorinane in the solid state and the solution
J Chem Cryst., 2011; **41**:(6):908-918 0,666
17. E. Krawczyk, K. Owsianik
An unusual regiochemistry of reactions of cyclohexenylphosphonate bearing β -ethoxycarbonyl group with aldehydes
Tetrahedron, **67**, 1938-1947 (2011) 3,011
18. G. Salamończyk
Synthesis of dendrimers, trimesic acid derivatives
Tetrahedron Lett., **52**, 155-158 (2011) 2,618
19. R. Biczak, B. Bachowska, P. Bałczewski
Badanie fitotoksyczności cieczy jonowej chlorek 1-(metylotiometylo)-3-butyloimidazoliowy
Proceedings of ECOpole, **4**, 105-114 (2010) Nieuwzględniona w sprawozdaniu za 2010 rok
20. P. Łyżwa, M. Mikołajczyk
A general approach to enantiomeric γ -aminophosphonic acids, using chiral sulfinimine methodology
Heteroatom Chem., **22**, 594-598 (2011) 1,044
21. J. Drabowicz, D. Krasowska, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska
Racemic and optically active 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl sulfite: synthesis, crystal structure and ring opening reactions with selected nucleophiles
Heteroatom Chem. **22**, 562-570 (2011) 1,044
22. W. H. Midura
Synthesis of conformationally constrained analogues of bioactive aminoacids based on asymmetric cyclopropanation
Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., **186**, 1189-1192 (2011) 0,621

23. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Aftyka, B. Marciniak, E. Różycka-Sokolowska
Synthesis of chiral aminosulfite and sulfite from optically active 2-naphthol derivatives
Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., **186**, 1263-1267 (2011) 0,621
24. M. Rachwalski, S. Leśniak, P. Kielbasiński
Highly enantioselective aza-Henry reaction promoted by amine-functionalized tridentate sulfinyl ligands
Tetrahedron: Asymmetry, **22**, 1087-1089 (2011) 2,484
25. M. Rachwalski, S. Leśniak, P. Kielbasiński
Highly enantioselective asymmetric direct aldol reaction catalyzed by amine-functionalized tridentate sulfinyl ligands
Tetrahedron: Asymmetry, 2011; **22**:(12):1325-1327 2,484
26. S. Kaczmarczyk, M. Kwiatkowska, L. Madalińska, A. Barbachowska, M. Rachwalski, J. Błaszczak, L. Sieroń, P. Kielbasiński
Enzymatic synthesis of enantiopure precursors of chiral bidentate and tridentate phosphorus catalysts
Adv. Synth. Catal., **353**, 2446-2454 (2011) 5,250
27. M. Kwiatkowska, G. Krasiński, M. Cypryk, T. Cierpień, P. Kielbasiński
Lipase-mediated stereoselective transformations of chiral organophosphorus P-boranes revisited: revision of the absolute configuration of alkoxy(hydroxymethyl)phenylphosphine P-boranes
Tetrahedron: Asymmetry, **22**, 1581-1590 (2011) 2,484
28. S. Smarzewska, S. Skrzypek, B. Bachowska, P. Bałczewski, W. Ciesielski
Electrochemical oxidation of methylthiomethyleneisoquinolinium chloride – the first water soluble alkylthiomethylene substituted ammonium salt
Centr. Eur. J. Chem., **9**, 840-845 (2011) 0,991
29. W. Perlikowska, M. Mikołajczyk
A new and concise approach to enantiomers of phytostane B1 type II
Tetrahedron: Asymmetry, **22**, 1767-1771 (2011) 2,484
30. R. Wódzki, M. Swiatkowski, G. Lapienis
The application of core functionalized – Star-shaped polymers for cations separation by pertraction in liquid membrane systems
Reactive & Functional Polymers, **71**, 42–48 (2011) 2,546
31. S. Penczek, K. Kaluzynski, J. Pretula
Polyethylene–CaCO₃ Hybrid via CaCO₃-Controlled Crystallization in Emulsion
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **49**, 1289-1292 (2011) 3,894
32. M. Basko, M. Bednarek, L. Billiet, P. Kubisa, E. Goethals, F. Du Prez
Combining Cationic Ring Opening Polymerization and Click Chemistry for the Design of Functionalized Polyurethanes
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **49**, 1597-1604 (2011) 3,894
33. K. Bury, D. Neugebauer, T. Biela
Methacrylate copolymers with hydroxyl terminated caprolactone chains via ATRP. A route to grafted copolymers
Reactive & Functional Polymers, **71**, 616–624 (2011) 2,546
34. M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, E. Zygadło-Monikowska, G. Lapienis
Ionic conductivity of electrolytes based on star-branched poly(ethylene oxide) with high concentration of lithium salts
Solid State Ionics, **192**, 137–142 (2011) 2,491
35. T. Biedroń, Ł. Pietrzak, P. Kubisa
Ionic Liquid Functionalized Poly lactide by Cationic Polymerization: Synthesis and Stabilization of Carbon Nanotube Suspensions
J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **49**, 5239–5244 (2011) 3,894
36. W. Fortuniak, U. Mizerska, J. Chojnowski, T. Basinska, S. Slomkowski, M.M. Chehimi, A. Konopacka, K. Turecka, W. Werel
Polysiloxanes With Quaternary Ammonium Salt Biocidal Functions and Their Behavior When Incorporated Into a Silicone Elastomer Network
J. Inorg. Organometal. Polym. Mater., **21**, 576–589 (2011) 1,473

37. K. Rozga-Wijas, W. Fortuniak, J. Chojnowski
Quaternary ammonium salt substituted polyhedral oligosilsesquioxanes (POSSes) as structure directing agents in the generation of porous silica materials
e-Polymers: art. no. 029 (2011) 0,574
38. T. Borkowski, W. Zawartka, P. Pospiech, U. Mizerska, A.M. Trzeciak, M. Cypryk, W. Tylus
Reusable functionalized polysiloxane-supported palladium catalyst for Suzuki-Miyaura cross-Coupling
Journal of Catalysis, **282**, 270–277 (2011) 5,415
39. A. M. Wrobel, I. Blaszczyk-Lezak, P. Uznanski, B. Głębocki
Remote Hydrogen Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition of Amorphous Silicon Carbonitride (α -SiCN) Coatings Derived From Tris(dimethylamino)silane
Plasma Processes and Polymers, **8**, 542–556 (2011) 1,643
40. A. M. Wrobel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznanski, B. Głębocki
Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide (α -SiC:H) Coatings Produced by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD from Bis(dimethylsilyl)ethane – a Novel Single Source Precursor
Chem. Vap. Deposition, **17**, 186–190 (2011) 1,804
41. M. Gosecka, N. Griffete, C. Mangeney, M. M. Chehimi, S. Slomkowski, T. Basinska
Preparation and optical properties of novel bioactive, photonic crystals obtained from core-shell poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres
Coll. Polymer Sci., **289**, 1511–1518 (2011) 4,443
42. S. Gam-Derouich, M. Gosecka, S. Lepinay, M. Turmine, B. Carbonnier, T. Basinska, S. Slomkowski, D. Ben Hassen-Chehimi, A. Othmane, M. M. Chehimi
Highly hydrophilic surfaces from polyglycidol grafts
Langmuir, **27**, 9285–9294 (2011) 4,268
43. M. Handke, A. Kowalewska
Siloxane and silsesquioxane molecules—Precursors for silicate materials
Spectrochimica Acta, Part A, **79**, 749–757 (2011) 1,770
44. A. Kowalewska
Preparation of Microporous Hybrid Materials by Thermal Removal of Sterically Hindered Carbosilane Side Groups
J. Inorg Organomet. Polym. Mat., **21**, 244–253 (2011) 1,473
45. A. Kowalewska, S. Kaźmierski, B. Delczyk-Olejniczak
Polymer Chain Relaxation Mechanisms in Siloxane-Carbosilane Systems
Silicon, **3**, 37–44 (2011)
46. B. Brulc, E. Zagar, M. Gadzinowski, S. Slomkowski, M. Zigon
*Homo and Block Copolymers of Poly(*b*-benzyl-L-aspartate)s and Poly(*g*-benzyl-L-glutamate)s of Different Architectures*
Macromol. Chem. Phys., **212**, 550–562 (2011) 2,437
47. P. Wacinski, M. Gadzinowski, A. Marciniak, W. Dabrowski, J. Szumillo, S. Slomkowski
Poly(L,L-lactide)PLA microparticles for a direct drug delivery to vascular endothelium. The original microparticles system for a different drugs transportation
Canad. J. Cardiol., **27** (S1), S91-S91 (2011) 2,224
48. B. Marciniak; S. Rogalski; M. J. Potrzebowski, C. Pietraszuk
Ruthenium Carbene Siloxide Complexes Immobilized on Silica: Synthesis and Catalytic Activity in Olefin Metathesis
ChemCatChem., **3**, 904-910 (2011) 3,345
49. K. Trzeciak-Karlikowska, A. Bujacz, W. Ciesielski, G. D. Bujacz, M. J. Potrzebowski
The influence of the stereochemistry of alanine residue on the solid state conformation and crystal packing of opioid peptides containing D-Ala or L-Ala in message domain - XRD and NMR study
J. Phys. Chem., B, **115**, 9910-9919 (2011) 3,603
50. K. Nowicka, A. Bujacz, P. Paluch, A. Sobczuk, A. Jeziorna, W. Ciesielski, G. D. Bujacz, J. Jurczak, M. J. Potrzebowski
Study of host-guest interactions in benzodiazacoronands by means of solid state NMR spectroscopy, X-ray diffraction and quantum mechanical computations
Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 6423-6433 (2011) 3,453

51. W. Ciesielski, H. Kassassir, M. J. Potrzebowski
A practical guide for the setup of a (1)H-(31)P-(13)C double cross-polarization (DCP) experiment
Solid State NMR, **39**, 151-157 (2011) 1,804
52. E. Drabik
Spektrometria mas w rozróżnianiu związków chiralnych
Wiad. Chem., **65**, 609-649 (2011)
53. T. Pawlak, M. L. Munzarova, L. Pazderski, R. Marek
Validation of Relativistic DFT Approaches to the Calculation of NMR Chemical Shifts in Square-Planar Pt²⁺ and Au³⁺ Complexes
J. Chem. Theory Comput., **7**, 3909–3923 (2011) 5,138
54. A. Rozanski, A. Galeski, M. Debowska
Initiation of cavitation of polypropylene during tensile drawing
Macromolecules, **44**, 20-28 (2011) 4,837
55. A. Rozanski, A. Galeski
Controlling cavitation of semicrystalline polymers during tensile drawing
Macromolecules, **44**, 7273-7287 (2011) 4,837
56. M. Zaród, A. Gałęski
Lokalizacja kompatybilizatora w układach glinka/polipropylen
Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2011, red. R. Steller, Wydawnictwo Tempo s.c., Wrocław 2011, ISBN 978-83-86520-09-1, s.339-341
57. O.B.Salamatina, S. N. Rudnev, Z. Bartczak, A. Galeski, E. F. Olejnik
Thermodynamics of Inelastic Deformation of Amorphous and Crystalline Phases in Linear Polyethylene
Polymer Science, Ser. A, **53**(9), 775–786 (2011) 0,659
58. T. Haneda, A. Tracz, G. Saito, H. Yamochi
Continuous and discontinuous water release/intake of (BEDO-TTF)2Br(H2O)3 micro-crystals embedded in polymer film
Journal of Materials Chemistry, **21**, 1621-1626 (2011) 5,099
59. F. Di Stasio, P. Korniychuk, S. Brovelli, P. Uznanski, S. O. McDonnell, G. Winroth, H. L. Anderson, A. Tracz, F. Cacialli
Highly-polarized emission from oriented films incorporating water-soluble conjugated polymers in a polyvinyl alcohol matrix
Adv. Mater., **23**, 1855-1859 (2011) 10,857
60. H. Teysse, S. Roux, G. Regnier, A. Tracz
Filtering out slow-scan drifts in AFM images
Journal of Strain Analysis for Eng. Design, **46**, 361-367 (2011) 0,897
61. T. Makowski, R. Berger, H. Aboufadi, J. Hulliger, A. Tracz
Alignment of PHTP-DNAA inclusion crystals by zone casting Materials
Optical Materials, **33**, 1464-1468 (2011) 1,678
62. P. Rytlewski, M. Żenkiewicz, A. Tracz, K. Moraczewski, W. Mróz
Surface morphology studies of laser irradiated and chemically metalized polyamide composites
Surface and Coatings Technology, **205**, 5248-5253 (2011) 2,135
63. S. Brzeziński, D. Kowalczyk, B. Borak, M. Jasiorski, A. Tracz
Nanocoat Finishing of PET/CO Fabrics by the Sol-Gel Method to Improve Their Wear Resistance
Fibres&Textiles in Eastern Europe, **19**, 83-88 (2011) 0,629
64. A. Pawlak
Badania procesu deformacji polimerów częściowokrystalicznych metodami rentgenowskimi i termowizyjną
Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2011, red. R. Steller, Wydawnictwo Tempo s.c., Wrocław 2011, s. 671-674
65. S. Sosnowski
Simple and exact Monte Carlo algorithm for modelling of complex polymerization processes
Polimery, **56**, 549-557 (2011)

66. D. Konkolewicz, S. Sosnowski, D.R. D'hooge, R Szymanski, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, K. Matyjaszewski
Origin of the Difference between Branching in Acrylates Polymerization under Controlled and Free Radical Conditions: A Computational Study of Competitive Processes
Macromolecules, **44**, 8361-8373 (2011) 4,837
67. J. Leszczyńska, J. Wójtowicz, S. Słomkowski, S. Sosnowski, M. Lewandowska-Szumiel
Cytocompatibility of silica-modified PLGA/PLLA biomaterials for bone tissue regeneration
Engineering of Biomaterials, **103**, 17-22 (2011)
68. R. Szymanski
On the Incorrectness of the Factor 2 in the Radical Termination Equation
Macromol. Theory Simul., **20**, 8-12 (2011) 1,452
69. M. Cypryk, G. Krasiński
DFT study of the silyl esters of thiophosphorus acids
Silicon, **2**, 247-252 (2010) (w zeszłym roku praca zgłoszona jako będąca w druku)
70. K. Strzelec, K. Wąsikowska, M. Cypryk, P. Pospiech
Terpolymers of N-Vinylpyrrolidinone and 1-Vinylimidazole as new supports for palladium nanocluster catalysts
e-Polymers, **024** (2011) 0,574
71. M. Kowalczyk, E. Piorkowska, P. Kulpinski, M. Pracella
Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers
Composites: Part A, Appl. Sci. Manuf., **42**, 1509-1514 (2011) 2,338
72. K. Jurczuk, E. Piorkowska, A. Gałęski
Nanokompozyty polimerowe z wtrąceniami nanowłóknistymi generowanymi podczas mieszania
Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2011. Red. R. Steller, Wyd. Tempo, s.c., Wrocław 2011, str.229-232

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

1. M. Sierant, A. Paduszynska, J. Kazmierczak-Baranska, B. Nacmias, S. Sorbi, S. Bagnoli, E. Sochacka, B. Nawrot
Specific Silencing of L392V PSEN1 Mutant Allele by RNA Interference
International Journal of Alzheimer's Disease, **2011**, Article ID 809218, 14 pages, DOI:10.4061/2011/809218
2. G. Leszczyńska, J. Pięta, P. Leonczak, A. Tomaszewska, A. Malkiewicz
Site-specific incorporation of 5-methylaminomethyl-2-thiouridine and 2-thiouridine(s) into RNA sequences
Tetrahedron Lett., DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.12.079 2,618
3. M. Mikołajczyk, J. Łuczak, L. Sieroń, M. W. Wieczorek
Stereoselective synthesis of enantiomeric tetramethylammonium 2-oxo-thio-1,3,2-oxazaphosphorinanes as key precursors to structurally diverse chiral derivatives
Tetrahedron, **68**, 126-132 (2012). 3,011
4. M. Baśko
Activated Monomer Mechanism In the Cationic Polymerization of L,L-lactide
Materiały konferencyjne: IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
5. A. Duda
Molar mass control in polymerization of cyclic esters
Materiały konferencyjne: IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
6. M. Socka, A. Duda
Polymerization of cyclic carbonates devoid of transesterification
Materiały konferencyjne: IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA

7. M. Bednarek, T. Biedroń, P. Kubisa
Synthesis of polyesters containing AT one chain-end different number of carboxyl groups and their aggregation in the presence of metal cations
Materiały konferencyjne: IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
8. T. Basinska, S. Slomkowski
Design of polyglycidol-containing microspheres for biomedical applications
Chemical Papers, (2011), DOI: 10.2478/s11696-011-0122-2 0,754
9. A. Kowalewska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, A. Pawlak, K. Gadzinowska, M. Zaród
Polymer Nano-Materials Through Self-Assembly of Polymeric POSS Systems
Silicon, (2011) DOI 10.1007/s12633-011-9107-6
10. B. Miksa, M. Sochacki, J. Libiszowski, A. Duda, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Application of ionic liquid matrices in spectral analysis of poly(lactide) - solid state NMR spectroscopy versus matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry
Anal. Methods, Advance Article, (2012); DOI: 10.1039/C2AY05332B
11. R. Szymanski
On the Statistical Nonliving Nature of the Cationic Ring-Opening Copolymerization of Oxetane with Tetrahydropyran
Macromol. Theory. Simul., **20**, xxx (2011) 1,440
12. K. Strzelec, K. Wąsikowska, M. Cypriak, P. Pospiech
Rhodium(I) complex catalyst immobilized on terpolymers of N-vinylpyrrolidinone and 1-vinylimidazole
J. Appl. Polym. Sci., **000** (2011) 1,240
13. M. Kowalczyk, E. Piorkowska
Mechanisms of Plastic Deformation in Biodegradable Polylactide/Poly(1,4-cis-isoprene) Blends
J. Appl. Polym. Sci., DOI 10.1002/app35489 1,240

c. 2. Struktury zdeponowane w Proteinowej Bazie Danych (RCSB PDB):

1. R. Dolot, A. Włodarczyk, M. Ozga, A. Krakowiak, B. Nawrot
High resolution structure of human histidine triad nucleotide-binding protein 1 (hHINT1)/AMP complex in a monoclinic space group
PDB ID:10.2210/pdb3tw2/pdb – zdeponowana struktura

d. Referaty:

d.1. referaty - konferencje międzynarodowe:

1. A.Chworos
Oxidative damage of nucleic acids using metalloporphyrin
IVth International Mini-Symposium - Metal containing substrates and metal catalyzed reactions, Lodz, 24.05.2011
2. B. Nawrot
Chemically modified small inhibitory nucleic acids
2011 NJC Symposium *New Directions in Chemistry* ISIS, University of Strasbourg, 11–12.04.2011
3. A.Chworos
Rational design of tecto-RNA particles
Bioinformatics in Torun 2011, Toruń, 2-4.06.2011
4. M. Mikołajczyk
Phosphonate-based Strategy for the Synthesis of Cyclopentenone and Cyclopentanone Natural and Bioactive Products
International Congress on Organic Chemistry, September 18-23, 2011, Kazan, Tatarstan, Russian Federation
5. S. Penczek, A. Duda
Poly lactides: Mechanisms of Controlled Synthesis, Some Properties and Applications
IUPAC 7th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), 16-21.10.2011, Szanghaj, Chiny
6. S. Penczek, T. Biela, A. Duda, P. Kubisa
Kinetic and thermodynamic control in cyclic esters polymerization
43rd IUPAC World Chemistry Congress, 31.07–5.08.2011, San Juan, Puerto Rico

7. A. Duda
Controlled synthesis of lactide/cyclic ester copolymers: from blocky to statistical structures
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
8. A. Duda
Molar mass control in polymerization of cyclic esters
The 20th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP'11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
9. M. Baško
Activated monomer mechanism in the cationic polymerization of l,l-lactide
The 20th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP'11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
10. M. Socka, A. Duda
Polymerization of cyclic carbonates devoid of transesterification
The 20th IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP'11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
(Rising stars session)
11. A. Duda, M. Baško, J. Libiszowski, A. Kowalski, A. Michalski
Controlled polymerization of cyclic esters: New possibilities and old problems
Eupoc 2011, Biobased Polymers and Related Biomaterials, 29.05–3.06.2011, Gargnano, Włochy
12. A. Duda
Synthetic pathways to biodegradable polymers
International Summer School on Polymers - ISSP 2011, 22–26.08.2011, Smolenice, Słowacja
13. A. Duda
Research activities of Department of Polymer Chemistry, Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences
Central and Eastern European Polymer Network, 21–23.11.2011, Smolenice, Słowacja
14. A. Duda, S. Słomkowski
Technology for biodegradable polyesters production from renewable resources „BIOPOL”
PLASTiCE Conference "Europe for Sustainable Plastics", 24-25.10.2011, Bolonia, Włochy
15. T. Biela, M. Brzezinski, M. Boguslawska, M. Ilcikova, J. Mosnacek
Unusual thermal properties of polylactide and polylactide stereocomplexes based on carbon nanotube initiators
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
16. T. Biela, M. Brzezinski, M. Boguslawska, J. Mosnacek
Unexpected thermal properties of polylactide and polylactide stereocomplexes based on carbon nanotube initiators
IUPAC 7th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), 16-21.10.2011, Szanghaj, Chiny
17. M. Bednarek
Functionalized polyurethanes obtained by combining cationic ring opening polymerization and click chemistry
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
18. T. Biela, M. Brzezinski, M. Boguslawska, J. Mosnacek
Unique thermal properties of polylactide and polylactide stereocomplexes based on carbon nanotube initiators
Eupoc 2011, Biobased Polymers and Related Biomaterials, 29.05–3.06.2011, Gargnano, Włochy
19. M. Brzeziński, T. Biela
Synthesis and assembly of 2-ureido-4[1H]-pyrimidinone functionalized poly(lactide)
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
20. T. Biela, M. Brzezinski, M. Boguslawska, J. Mosnacek
Polylactide stereocomplexes based on modified multi-walled carbon nanotubes. Synthesis and characterization
Polymer on the Odra River, 6-7.07.2011, Opole
21. G. Łapienis, R. Szymanski
Complexation of sodium cations by star-shaped polymers with core formed from diepoxides
14th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes MMC-14, 14-17.08.2011, Helsinki, Finlandia
22. G. Łapienis
Synthesis and characterization of star-shaped polymers containing hyperbranched core built from diepoxides
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź

23. A. Galeski, A. Rozanski
Controlling cavitation of crystalline polymers during tensile drawing
ACS Fall Meeting, Denver, CO, Aug.28-Sep.1, 2011
24. A. Galeski, A. Rozanski
Gas barrier properties of polymer nanocomposites
European Materials Research Society, Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 19-22, 2011
25. M.Wojtczak, A.Galeski, S.Dutkiewicz, E.Piorkowska
Crystallization characteristics of random aromatic-aliphatic copolyesters
Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Oct. 2-5, 2011
26. P. Ulański, S. Kadłubowski, J.K. Jeszka
Synthesis of nangel by electron-pulse-induced intramolecular crosslinking of single polymer chains. Experiment and simulations
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
27. S. Slomkowski
Academic instruments of control and prevention
International Conference Freedom of Knowledge in the Era of Emerging Security Threats, Lodz, Poland, 16-17 May, 2011
28. T. Basińska, M. Gosecka, S. Slomkowski, M.M. Chehimi
Polymer microspheres with hydrophilic shell: synthesis, properties, applications
The 10th International Conference on Colloids and Surfaces Chemistry, Galati, Rumunia, 09-11 June, 2011
29. S. Slomkowski
Nano- and microparticles for medicine - progress in synthesis, formulation and applications
The 10th International Conference on Colloids and Surfaces Chemistry, Galati, Rumunia, 09-11 June, 2011
30. S. Slomkowski, M. Gosecki, M. Gadzinowski, M. Gosecka, T. Basinska, P. Woźniak
Nano- and microparticles with controlled surface properties: synthesis, properties, selected medical applications
European Polymer Federation Congress, Granada, Spain, 26 June – 01 July, 2011, Congress Program, T6-IL9, p.28
31. S. Slomkowski
Chemistry on the level of molecules, nano- and microparticles – from synthesis of molecules to “synthesis” of functional objects
Science, Technology, Higher Education, and Society in the Conceptual Age – STHESCA-2011, Cracow, Poland, 5 – 6 July, 2011
32. J. Kurjata, W. Fortuniak, S. Rubinsztajn, J. Chojnowski
Dehydrocarbon polycondensation of PhSiH₃ with (MeO)₄Si catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane as a new router to silicone resins
XVIth International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVI, Hamilton, Ontario, Canada, 14-18 August 2011
33. W. Stańczyk, A. Kowalewska
Trisyl-type systems in polymer chemistry
XVIth International Symposium on Silicon Chemistry, Ontario, Canada, 14-18 August 2011
34. S. Slomkowski
Polymer nano- and microparticles for medical applications
International Summer School for Polymers, Smolenice, Slovakia, 22 – 26 August, 2011
35. W. Fortuniak, J. Kurjata, J. Chojnowski, S. Slomkowski
Synthesis of phase change materiale (PCM) microencapsulated In polysiloxanes
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
36. W. Stańczyk, A. Szeląg
Liquid crystalline nanolayers covalently bonded to silicon and silica surface
Nano S&T, Dalian, Chiny, 23-26 October, 2011
37. S. Slomkowski, M. Gosecka, T. Basinska
Emulsion copolymerization of styrene with hydrophilic macromonomers; properties and applications of synthesized core-shell microspheres
1st Precision Polymer Materials (P2M) Conference, Obernai, France, 11 – 14 December, 2011
38. M. J. Potrzebowski
New applications of solid state NMR spectroscopy in structural studies of organic and bioorganic compounds
Konferencja: Multiple faces of chemistry: from Marie Curie to nowadays – Paryż, Francja, 01.02.2011.

39. M.J. Potrzebowski
New applications of solid state NMR spectroscopy in structural studies of organic and bioorganic compounds
Konferencja: 26th Central European NMR meeting – Valtice, Republika Czeska, 1-4 maja 2011
40. M. Cypryk
Polysiloxanes as Supports for Transition Metal Catalysts
IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII), 16-21.X.2011, Szanghaj, Chiny, Book of Abstracts, str. A15
41. E. Piorkowska, J. Bojda, M. Cichorek
Strain and shear induced crystallization of polylactides
American Chemical Society 242nd National Meeting, Denver, USA, August 28-September 1, 2011,
42. M. Wojtczak, A. Galeski, S. Dutkiewicz, E. Piorkowska
Crystallization characteristics of random aromatic-aliphatic copolyesters
Conference: Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Poland, 2-5 October, 2011,

d.2. referaty - konferencje krajowe:

1. B. Nawrot, M. Sochacki, E. Sochacka, K. Kraszewska, M. Sobczak, M. Janicka
Desulfuracja 2-tiourydyny w tańcuchu RNA w warunkach stresu oksydacyjnego in vitro
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9.04.2011, Materiały Sympozjum, Część pierwsza K-8
2. P. Kielbasiński
Stereoselektywne biotransformacje w syntezie chiralnych związków heteroorganicznych
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej (OSCO-IX), Warszawa, 6-9 kwietnia 2011, Materiały Sympozjum, Część pierwsza PL-6
3. J. Drabowicz
Chemia heteroatomów: 40 lat minęło...
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2011, Lublin, Abstrakt WP8
4. M. Bednarek
Synteza funkcjonalizowanego polilaktydu w wyniku kationowej polimeryzacji wg mechanizmu Aktywowanego Monomeru
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2011, Lublin, Abstrakt S05_K1
5. A. Pawlak
Zjawisko kawitacji a deformacja plastyczna polimerów
XLI Zjazd Fizyków Polskich, Lublin, 4-9.9.2011
6. T. Makowski
Nano i mikro analiza przejść fazowych w zorientowanych warstwach dyskotycznych ciekłych kryształów
I Ogólnopolska Konferencja naukowa studentów i doktorantów Kryształki Molekularne 2011 Wrocław 21-23 wrzesień 2011
7. M. J. Potrzebowski
Zastosowanie spektroskopii MAS NMR w badaniach strukturalnych pochodnych peptydów opioidowych i ich oddziaływań z fosfolipidami
Mini-konferencja: Związki biologicznie czynne - aktywność, struktura, synteza; Uniwersytet w Białymstoku; 18-19.06.2011r.
8. M. J. Potrzebowski
Nowe zastosowania spektroskopii MAS NMR w badaniach wybranych połączeń heteroorganicznych i produktów pochodzenia naturalnego
54 Zjazd PTChem i SiTPChem, Lublin; 19-22.09.2011r.; Abstrakt S04_W11
9. M. J. Potrzebowski
Zastosowania spektroskopii NMR w ciele stałym w badaniach struktury i dynamiki polimerów syntetycznych
X Poznańskie Sympozjum Polimerowe, 15 marca 2011, Poznań

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

1. B. Nawrot
Chemically modified siRNAs
Alnylam Corp., Boston, MA
2. J. Drabowicz
Chiral sulfur containing structure: selected synthetic and structural aspects
University of Pardubice, Czech Republic
3. J. Drabowicz
Chiral sulfur containing structure: selected synthetic and structural aspects
University of Cagliari, Italy
4. J. Drabowicz
Chiral sulfur containing structure: selected synthetic and structural aspects
University of Cologne, Germany
5. S. Penczek
Key Lecture
referat na otwarcie Sali Konferencyjnej im. M. Skłodowskiej-Curie w Europejskiej Agencji Chemii w Helsinkach, Finlandia, jako reprezentant IUPAC
6. M. Bednarek
Synthesis of functional polyurethanes by Activated Monomer cationic ring-opening polymerization mechanism and click chemistry
Uniwersytet w Gandawie, Belgia
7. M. Brzeziński
Poly lactide stereocomplexes based on modified multi-walled carbon nanotubes. Synthesis and characterization
Instytut Polimerów Słowackiej Akademii Nauk, Bratysława, Słowacja
8. A. Galeski, A. Rozanski
Modification of amorphous phase of crystalline polymers influencing tensile properties
Physics Department, Vienna University, Oct.28, 2011
9. W. Stańczyk
Trisyl systems in organic and polymer chemistry
Dow Corning Europe, Seneffe, Belgia, 12.10.2011
10. M.Cichorek, E.Piorkowska
Tensile properties of poly lactides differing in D-lactide content.
Instytut Syntezy Petrochemicznej im. A.V. Topcheva, Rosyjskiej Akademii Nauk, Moskwa, Rosja, 22. 11. 2011 r.
11. K.Jurczuk, E. Piorkowska, A. Galeski
Polymer nanocomposites with fibrillar nano inclusions generated during compounding
Instytut Syntezy Petrochemicznej im. A.V. Topczewa Rosyjskiej Akademii Nauk. Moskwa, Rosja, 22.11. 2011 r.

d4. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych

1. R. Pęcherzewska
Poszukiwanie potencjalnych leków przeciwnowotworowych wśród inhibitorów białka FHIT
Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 5.01.2011
2. P. Bałczewski, J. Drabowicz, G. Młostoń
Stanisław Kostanecki: badacz, nauczyciel, europejczyk i polski patriota
Spotkanie Naukowe OŁ PTChem, Łódź, 15 listopada 2011r
3. A. Duda
Stereochemiczne aspekty polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych
Seminarium Naukowe: Aktualne trendy rozwoju technologii materiałów polimerowych, Hotel Amber Baltic, 22-24.05.2011, Międzyzdroje
4. A. Duda
Kontrowersje w badaniach polimeryzacji cyklicznych estrów alifatycznych
Seminarium Naukowe: Materiały Polimerowe. Możliwości Zastosowania w Przemśle Lotniczym, Politechnika Rzeszowska, 13-14.12.2011, Rzeszów
5. A. Gałęski
Modyfikacja fizyczna polilaktydu
Politechnika Warszawska, Wydział Technologii Chemicznej, 17 czerwca 2011

6. M. Cypriak
Modelowanie molekularne: zastosowania praktyczne w chemii
Wydz. Chemiczny PŁ, Łódź, 21.03.2011

Inne – XI Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi

1. A. Tomaszewska
Czekolada - grzechu warta
XI Festiwal Nauki Techniki i Sztuki, Łódź, 14.04.2011
2. Ł. Pęczek
Helicobacter pylori – mała bakteria, duży kłopot
XI Festiwal Nauki Techniki i Sztuki, Łódź, 14.04.2011
3. G. Łapienis
Chemia w archeologii i konserwacji zabytków
XI Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki, 14.04.2011, Łódź
4. A. Kowalewska
Nanomateriały w kulturze Majów
XI Festiwal Nauki 2011, Politechnika Łódzka, Łódź, 14.04.2011
5. A. Tomaszewska
Czekolada grzechu warta
II Festiwal Prawdziwej Czekolady, Łódź, 01.X.2011

e. Komunikaty:

e.1. komunikaty - konferencje międzynarodowe:

1. P. Guga
Hoogsteen Paired Homopurine [All-Rp-PS]-DNA and Homopyrimidine RNA, 2'-OMe-RNA or 2'-OMe-RNA/LNA Strands Form Thermally Stable Parallel Duplexes
4th European Conference on Chemistry for Life Science, Budapeszt, 31.08-3.09.2011
2. M. Sierant, M. Janicka, B. Nawrot
SiRNAs with phosphorodithioate modification
15th Symposium on Chemistry of Nucleic Acid Component, Cesky Krumlov, 5-10.06.2011
3. A. Chworos
Turning RNA 3-dimensional structures for RNA interference
Multi-Pole Approach to Structural Biology, Warszawa, 16-19.11.2011
4. M. Kwiatkowska, J. Łuczak, P. Łyżwa, P. Kielbasiński
Chemoenzymatic syntheses of selected biologically active chiral heteroorganic compounds
10th International Symposium on Biocatalysis, BIOTRANS 2011, Giardini Naxos (Włochy), October 2-6, 2011, Book of Abstracts OC-34
5. J. Ostrowska, W. Sadurski, E. Zygadło-Monikowska, Z. Florjańczyk, N. Langwald, P. Kubisa, T. Biedroń
Application of modified imidazolium ionic liquids as lithium electrolyte solvents
IUPAC 7th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-VII) & 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXI), 16-21.10.2011, Szanghaj, Chiny
6. A. Pawlak
SAXS studies of plastic deformation in semicrystalline polymers
Status and Perspectives of Small Angle X-ray Scattering at DESY, International meeting, Hamburg, Niemcy, 27.1.2011
7. A. Pawlak
Cavitation during plastic deformation of semicrystalline polymers
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
8. A. Pawlak
Application of WAXS and SAXS methods to studies of internal structure of crystallizing polymers
SAXS at the Petra III extension. Second user workshop. Hamburg, Niemcy, 13-14.10.2011

9. P. Korniychuk, P. Uznański, A. Tracz, H.L. Anderson
Fluorescence and morphology of neat and rotaxinated poly(4,4'-diphenylene vinylene) in various states of aggregation
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
10. H. Yamochi, T. Haneda, A. Tracz, G. Saito
Humidity dependent properties of a transparent conducting film doped with BEDO-TTF complex
9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2011), September 25 – 30, 2011, Gniezno, Poland
11. J. Kurjata, W. Fortuniak, J. Chojnowski
Dehydrocarbon polycondensation of PhSiH₃ with (MeO)₄Si
XVIth International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVI, Hamilton, Ontario, Canada, 14-18 August 2011
12. M. Gosecka, T. Basinska, S. Slomkowski
Studies of mechanism and kinetics of soap-free emulsion copolymerization of styrene and α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol macromonomer
The 10th International Conference on Colloids and Surfaces Chemistry, Galati, Rumunia, 09-11 June, 2011, Book of Abstracts, p.70
13. A. Kowalewska
New hybrid silsesquioxane materials – synthesis, properties and application
PolyOR 2011 "POLYMERS ON THE Odra RIVER" Opole, Poland, 06-07 July, 2011
14. W.A. Stańczyk, A. Kowalewska, R.P. Eckberg, A. Hasanpour
Trisyl-type systems in polymer chemistry
XVIth International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVI, Hamilton, Ontario, Canada, 14-18 August 2011
15. A. Kowalewska, M. Handke, B. Handke, W. Jastrzębski
Porous silica materials prepared from macromeric siloxane precursors
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
16. T. Pawlak
Relativistic DFT study of NMR chemical shifts for selected Pt(II), Pd(II) and Au(III) complexes
26th Central European NMR meeting – Valtice, Republika Czeska, 1-4.05.2011r.
17. J. Wójtowicz, S. Slomkowski, S. Sosnowski, M. Lewandowska-Szumiel
The diverse benefits of ceramic fillers in PLGA/PLLA scaffolds
3rd China-Europe Symposium on Biomaterials in Regenerative Medicine, Nanjing, China, 4-8.04.2011, Proceedings
18. R. Szymanski, S. Sosnowski, K. Matyjaszewski
Kinetic Monte Carlo Modeling of Transfer to Polymer in Radical Polymerization
2nd International Symposium on Controlled/Living Polymerization, Antalya, Turkey, 12-16.04.2011, Symposium Book, str. 72-73
19. D. Konkolewicz, R. Szymanski, S. Sosnowski, S. Y. Yu-Su, F. C. Sun, S. S. Sheiko, H. Lee, K. Matyjaszewski
Effect of controlled radical polymerization on branching in acrylates
242 American Chemical Society National Meeting & Exposition, Denver, 28.08-1.09.2011, presentation 595
20. K. Jurczuk, E. Piorkowska, A. Galeski
Polymer nanocomposites with fibrillar nano-inclusions generated during compounding
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011

e.2. komunikaty - konferencje krajowe:

1. A. Tomaszewska
Charakterystyka dupleksów równoległych [All-R_p-PS]-DNA/RNA zawierających w PS-DNA wtrącony nukleotydy pirymidynowy
54. Zjazd PTChem, Lublin, 18-22.IX.2011
2. A. Bodzioch, P. Bałczewski, J. Skalik
Nowa metoda syntezy policyklicznych skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych do zastosowań w organicznej elektronice
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej (OSCO-IX), Warszawa, 6-9.04.2011. Materiały Sympozjum, Część pierwsza K-20

3. P. Bałczewski, A. Bodzioch, J. Skalik, M. Koprowski, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, J. K. Jeszka, P. Uznański, S. Kania, J. Kuliński
Nowa modyfikacja wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji typu Friedla-Craftsa i jej zastosowanie do syntezy skondensowanych, policyklicznych węglowodorów (hetero)aromatycznych
54 Zjazd PTChem, Lublin, 18-22.09.2011 Abstrakt: S04-K3
4. A. Rzewnicka, A. Sobczak, J. Krysiak, W. H. Midura
Grupa sulfinyłowa jako chiralny pomocnik w asymetrycznej syntezie neurotransmiterów pcg i ppcg, usztywnionych analogów l-ap4
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej Warszawa, 6-9 kwietnia 2011, Materiały Sympozjum, Część pierwsza K-1
5. D. Krasowska, J. Drabowicz
Mono-, oligo- i polimeryczne pochodne tiofenu funkcjonalizowane w pozycji 3 podstawnikiem ze stereogenicznym heteroatomem
54. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Lublin, 18-22 września 2011, Abstrakt S04-K11
6. J. Drabowicz, D. Krasowska, B. Bujnicki, G. Mielniczak, B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska
Nowe pochodne 2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftylu funkcjonalizowane podstawnikami ze stereogenicznym lub achiralnym heteroatomem
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9 Kwietnia 2011, Materiały Sympozjum, Część pierwsza K-5
7. K. Bury, T. Biela, D. Neugebauer
Wykorzystanie makroinicjatorów CLMA/MMA do syntezy kopolimerów szczepionych
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2011, Lublin
8. A. Pawlak
Badania procesu deformacji polimerów częściowo krystalicznych metodami rentgenowskimi i termowizyjną
XX Konferencja Naukowa "Modyfikacja Polimerów", Wrocław, 12-14.9.2011
9. K. Moraczewski, P. Rytlewski, A. Tracz, Ł. Pietrzak
Niektóre efekty laserowego modyfikowania powierzchni kompozytów poliamidowych
Polimery i kompozyty konstrukcyjne 2011, Olsztyn, 16-19-05-2011
10. M. Zaród, A. Gałęski
Lokalizacja kompatybilizatora w układach glinka/polipropylen
XX Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 12-14 września, Wrocław
11. B. Głębocki, P. Uznański, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A.M. Wróbel, E. Bryszewska, St. Słomkowski.
Immobilizacja związków biologicznie czynnych na powierzchni metali
II Sesja Magistrantów i Doktorantów Środowiska Chemików Łódzkich, Uniwersytet Łódzki, Łódź, 20.06.2011
12. S. Kaźmierski
Ultra Fast MAS - nowe aspekty spektroskopii NMR w fazie stałej
Mini-konferencja: Związki biologicznie czynne - aktywność , struktura, synteza, Uniwersytet w Białymstoku, 18-19.06.2011
13. M. Jaworska
Badania strukturalne modyfikowanego polilaktydu metodami magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym
III Spotkanie Użytkowników firmy Bruker w Polsce, Poznań, 27-28.09.2011
14. T. Pawlak
Korelacje pomiędzy eksperymentalnymi i teoretycznymi parametrami NMR w uporządkowanych i nieuporządkowanych kryształach molekularnych peptydów
III Spotkanie Użytkowników firmy Bruker w Polsce, Poznań, 27 – 28.09.2011
15. M. Pluta, M.Kowalczyk, E.Piorkowska
Plastyfikacja polilaktydu blokowymi kopolimerami glikolu etylenu i glikolu propylenu
XX Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 12-14 września 2011, Wrocław, Polska
16. K.Jurczuk, E.Piorkowska, A.Gałęski
Nanokompozyty polimerowe z wtrąceniami nanowłóknistymi i generowanymi podczas mieszania
XX Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów, 12-14 września 2011, Wrocław, Polska

f. Postery:

f.1. konferencje międzynarodowe

1. M. Duechler, I. Zalesna, A. Jeziorski, M. Woźniak, Ł. Pęczek, K. Żuk, M. Czyż
Analysis of the immune-suppressive cells and molecules in tumor samples from melanoma and breast cancer patients
Cancer Immunotherapy and Immunomonitoring Conference, Budapest, Węgry, 2-5.05. 2011
2. J. Szeremeta-Spisak, S. Gryaznov, R. Pruzan, A. Maciaszek, B. Nawrot
New analogs of triphosphates of 2'-deoxyribonucleosides
Gordon Research Conference: Nucleosides, Nucleotides & Oligonucleotides, Newport, USA, 3-8.07.2011
3. M. Turek, M. Sierant, E. Sochacka, K. Korzycka, E. Łodyga-Chruścińska
DNA cleavage by Cooper(II) complexes
4th European Conference on Chemistry for Life Sciences (4ECCLS), Budapeszt, Węgry, 31.08.-03.09.2011
4. R. Dolot, M. Ozga, A. Krakowiak, B. Nawrot
Crystallographic studies of the high-resolution structure of human histidine triad nucleotide-binding protein 1 (rHINT1) - AMP complex
2nd P-CUBE User Meeting, Zurych, Szwajcaria, 5-9.09.2011
5. A. Krakowiak, B. Rębowska, M. Sobczak, B. Mikołajczyk, W. J. Stec
Hint-1 hydrolase-assisted cleavage of internucleotide bonds in dinucleoside phosphorothioates suggests its possible participation in metabolism of oligonucleotide drugs and prodrugs
7th Annual Meeting of the Oligonucleotide Therapeutics Society, Kopenhaga, Dania, 8-10.09.2011
6. M. Sierant, D. Piotrkowska, B. Nawrot
Silencing the cdk4 and cdk6 genes through RNA interference
7th Annual Meeting of the Oligonucleotide Therapeutics Society, Kopenhaga, Dania, 8-10.09.2011
7. M. Sierant, M. Janicka, Xianbin Yang, Na Li, B. Nawrot
Improved stability and gene silencing activity of siRNA analogs containing phosphorodithioate linkages
7th Annual Meeting of the Oligonucleotide Therapeutics Society, Kopenhaga, Dania, 8-10.09.2011
8. K. Stec-Michalska, Ł. Pęczek, K. Żuk, B. Nawrot
Eradication of Helicobacter pylori increases expression of tumor suppression FHIT protein in gastric mucosa
19th UEGW, Sztokholm, Szwecja, 22-26.10.2011
9. R. Dolot, A. Włodarczyk, M. Ozga, A. Krakowiak, B. Nawrot
A few words about HINTs - Structural and functional studies of human HINT (histidine triad nucleotide-binding) proteins
Multi-Pole Approach to Structural Biology, Warszawa, 16-19.11.2011
10. P. Kacprzak, A. Chworos
Visualization of cellular membranes by means of phenylenevinylene oligoelectrolytes
Multi-Pole Approach to Structural Biology, Warszawa, 16-19.11.2011
11. S. Kaczmarczyk, P. Kielbasiński
Enzymatic deracemization of hydroxyaryl phosphine oxides
10th International Symposium on Biocatalysis, Biotrans 2011, Giardini Naxos (Włochy), October 2-6, 2011.
Abstract Book: No 112
12. M. Bednarek, T. Biedroń, P. Kubisa
Synthesis of polyesters containing at one chain-end different number of carboxyl groups and their aggregation in the presence of metal cations
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, IP11, 10-15.07.2011, Akron, Ohio, USA
13. T. Biedroń, M. Bednarek, P. Kubisa
Aggregation of polyesters containing at one chain end different number of carboxyl groups in the presence of metal cations
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
14. M. Baśko, M. Bednarek, P. Kubisa
Synthesis of functionalized polylactide by cationic Activated Monomer polymerization
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
15. M. Brzeziński, B. Wiktorska, T. Biela
Chain end functionalized polylactide. Synthesis, characterization and properties
Eupoc 2011, Biobased Polymers and Related Biomaterials, 29.05–3.06.2011, Gargnano, Włochy

16. M. Brzeziński, T. Biela, M. Bogusławska, J. Mosnaczek
Poly(lactide) stereocomplexes based on modified carbon nanotubes
European Science Foundation, Research Networking Programme, P2M, "Precision Polymer Materials" 09-RNP-124 (PESC), 1st P2M Networking Conference, 11-14.12.2011, Obernai (Strasbourg), Francia
17. A. Kuśmierska, T. Biela, D. Neugebauer
Synthesis of star-shaped poly(MMA-co-GMA) with sugar core by ATRP
Polymer on the Odra River, 6-7.07.2011, Opole
18. K. Bury, T. Biela, D. Neugebauer
Graft copolymers based on CLMA and MMA via ATRP
Polymer on the Odra River, 6-7.07.2011, Opole
19. K. Bury, P. Maksym-Bębenek, T. Biela, D. Neugebauer
Block and star copolymers containing poly(ϵ -caprolactone) segment
Polymer on the Odra River, 6-7.07.2011, Opole
20. A. Kowalski, P. Lewiński, J. Libiszowski, A. Duda S. Penczek
New class of organic initiators for living polymerizations of lactide
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
21. K. Kaluzynski, J. Pretula
The first linear polymers with bisphosphonate units in the main chain
Polymers for Advanced Technologies, 2-5.10.2011, Łódź
22. A. Duda, S. Slomkowski
Technology of biodegradable polyesters production from renewable resources
PLASTiCE Conference "Europe for Sustainable Plastics", 24-25.10.2011, Bolonia, Włochy
23. A. Rozanski, V. Gandikota, J.G.P. Goossens.
Multi-layer co-extrusion
Dutch Polymer Days, Veldhoven, The Netherlands, March 14-15, 2011
24. A. Rozanski, A. Galeski
Controlling cavitation of crystalline polymers during tensile drawing
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
25. J. Bartusik, Z. Bartczak
Influence of processing and forming conditions on thermal and mechanical properties of the HDPE-CaCO₃ blends
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
26. M. Grala, Z. Bartczak
Effect of POSS particles on morphology and mechanical and thermal properties of polypropylene
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
27. M. Zaród, A. Galeski
Maleic anhydride groups localization in PP / clay nanocomposites
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
28. M. Walczak, M. Wübbenhorst, S. Napolitano, A. Galeski, G. Regnier
Dielectric relaxation spectroscopy on PC/PS multilayers
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
29. T. Ganicz, T. Makowski, A. Tracz, W.A. Stańczyk
Side Chain Polysiloxanes with Conjugated Discotic Structures: New Materials for FET OTFT Sensors?
ISOS XVI Sixteenth International Symposium On Silicon Chemistry August 14 - 18, 2011 McMaster University Hamilton, Ontario, Canada
30. T. Makowski, A. Tracz, W.A. Stańczyk, T. Ganicz
Morphology, structure and mesophase behavior of metal free phthalocyanine attached to polysiloxane chain
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
31. T. Ganicz, T. Makowski, A. Tracz, W.A. Stańczyk, J. Kurjata
Side chain polysiloxanes with conjugated discotic structures
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011

32. S. Brzeziński, D. Kowalczyk, B. Borak, A. Tracz
Application of a sol-gel method for the preparation of nanocoating improving the performance properties of textiles
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
33. S. Brzeziński, D. Kowalczyk, A. Tracz, S. Połowiński
Modification of the nanotopography and chemical structure of synthetic fibres top layer with corona discharge
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
34. T. Basinska, M. Gosecka, N. Griffete, C. Mangeney, M.M. Chehimi, S. Slomkowski
Preparation and optical properties of novel bioactive photonic crystals obtained from core-shell hydrophilic microspheres
European Polymer Congress – EPF 2011, Granada, Spain, June 26 - July 1, 2011
35. B. Głębocki, P. Uznański, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A. M. Wróbel, E. Bryszewska
Organic Modification of a-SiC thin film surface fabricated by plasma CVD process
PolyOR 2011 "POLYMERS ON THE ODRA RIVER" Opole, Poland, 06-07 July, 2011
36. A. Szelaż, W. Stańczyk
Covalent monolayers grafted onto silicon wafer
PolyOR 2011 "POLYMERS ON THE ODRA RIVER" Opole, Poland, 06-07 July, 2011
37. P. Pospiech, M. Cypryk, T. Basinska
Siloxane polymers as supports for enzymes
PolyOR 2011 "POLYMERS ON THE ODRA RIVER" Opole, Poland, 06-07 July, 2011
38. A. Szelaż, W. Stańczyk
Polymer films containing liquid crystalline molecules as intelligent structures in optical applications
XVIth International Symposium on Silicon Chemistry, ISOS XVI, Hamilton, Ontario, Canada, 14-18 August 2011
39. B. Głębocki, P. Uznański, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A.M. Wróbel, E. Bryszewska
Organic Functionalization of a-SiOC Coatings Surface Fabricated by Plasma CVD Process
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
40. T. Basinska, M. Gosecka, N. Griffete, C. Mangeney, M. M. Chehimi, S. Slomkowski
Optical properties of colloidal arrays of core-shell poly(styrene/ α -tert-butoxy- ω -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
41. M. Gosecka, T. Basinska, M.M. Chehimi, S. Slomkowski
Formation of core-shell particles synthesized from styrene and hydrophilic α -tert-butoxy- ω -vinylbenzylpolyglycidol macromonomer
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
42. P. Pospiech, M. Cypryk, T. Basinska
Polysiloxanes as supports for enzymes
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
43. W. Stańczyk, T. Ganicz, A. Szelaż, J. Kurjata
Nano-structured KOH as an effective depolymerization catalyst
Nano S&T, Dalian, Chiny, 23-26 October, 2011
44. M. Gosecka, T. Basinska, S. Slomkowski
Immobilization and activity of alkaline phosphatase on polystyrene and polystyrene-polyglycidol microspheres with controlled properties of interfacial layer
1st Precision Polymer Materials (P2M) Conference, Obernai, France, 11 – 14 December 2011
45. M. Gajewicz, A. Kowalewska, M. Handke
Hydrolytic polycondensation of octahydrooctasilsesquioxane T8(H)
FRONTIERS IN SILICON CHEMISTRY 2011, 1st Munich Forum on Functional Materials, Germany
46. K. Trzeciak-Karlikowska, W. Ciesielski, G. Bujacz, A. Bujacz, M. J. Potrzebowski
Structure and dynamics of N-terminal sequences of dermorphin neuropeptide in the solid state - NMR spectroscopy versus X-ray crystallography
Multiple faces of chemistry: from Marie Curie to nowadays, 31.01-01.02.2011 Paryż, Francja
47. K. Trzeciak-Karlikowska, A. Jeziorna, W. Ciesielski, T. Pawlak, G. Bujacz, A. Bujacz, M. J. Potrzebowski
Application of MAS NMR techniques to study of solid/soft neuropeptides derivatives
7th Alpine Conference on Solid State NMR, 11.09-15.09.2011 Chamonix - Mount Blanc, Francja

48. T. Pawlak, K. Trzeciak-Karlikowska, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Correlations between computed and experimental chemical shift parameters for rigid and flexible YAF peptides in the solid state
7th Alpine Conference on Solid State NMR, 11.09-15.09.2011 Chamonix - Mount Blanc, Francja
49. P. Wozniak, S. Sosnowski, S. Slomkowski
Formation of Core-shell Particles Synthesized From Interfacial Versus Solution Polymerization; the Case of Ethylene Oxide, Glycidol and Lactide Polymerizations
Symposium Polymers for Advanced Technologies, PAT, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
50. R. Szymanski, S. Sosnowski
Microstructure of Chains Formed in Ring Opening Copolymerization with Segmental Exchange Processes
2nd International Symposium on Controlled/Living Polymerization, Antalya, Turkey, 12-16.04.2011, Symposium Book, pp. 111-112
51. A. Nyczyk, A. Klimek, M. Wójcik, M. Hasik, P. Pospiech, M. Cypryk
Ceramic precursors prepared from linear polysiloxanes
Conference "Polymers On The Odra River", 06-07.07.2011, Opole
52. G. Krasiński, M. Cypryk, P. Kielbasiński, M. Kwiatkowska
Molecular modeling and DFT studies of the enzyme-catalyzed kinetic resolution
Watoc 2011, Santiago de Compostela, Spain, 17-22.07.2011, PIII-098
53. G. Krasiński, M. Cypryk
Polymerization and copolymerization of L-lactide and ε-caprolactone
Watoc 2011, Santiago de Compostela, Spain, 17-22.07.2011, PIII-099
54. G. Lapienis, R. Szymanski
Complexation of Sodium Cations by Star-shaped Polymers with Core Formed from Diepoxides and Poly(ethylene oxide) Arms
Symposium Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Poland, 2-5 October 2011
55. K. Zapala, S. Boyer, J.M. Haudin, E. Piorkowska
A new look at nucleating agents in polymer crystallization through an original mechanical testing under high pressure and thermal annealing.
European Congress and Exhibition on Advanced materials and Processes EUROMAT 2011, Montpellier, France, 12-15 September, 2011
56. M. Kowalczyk, M. Pluta, E. Piorkowska
Plasticization of polylactides with block copolymers of ethylene glycol and polypropylene glycol
Conference: Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Poland, 2-5 October, 2011.
57. M. Cichorek, E. Piorkowska
Tensile properties of polylactides differing in D-lactide content
Conference: Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Poland, 2-5 October, 2011
58. J. Bojda, E. Piorkowska
Shear induced nonisothermal crystallization of polylactide
Conference: Polymers for Advanced Technologies, Lodz, Poland, 2-5 October, 2011
59. A. Nyczyk, A. Klimek, M. Wójcik, M. Hasik, P. Pospiech, M. Cypryk
Ceramic precursors prepared from linear polysiloxanes
Conference "Polymers On The Odra River", 06-07.07.2011, Opole

f.2. konferencje krajowe

1. D. Błaziak, P. Guga, A. Jagiełło, D. Korczyński, A. Maciaszek, A. Nowicka, A. Pietkiewicz, W. J. Stec
Nowa metoda tworzenia wiązania P-P - reakcja 2-alkoksy-2-tio-1,3,2-oksatiafosforanów z H-fosfonianami H-tiofosfonianami O,O-dialkylowymi
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9.04.2011
2. R. Dolot, M. Ozga, A. Krakowiak, B. Nawrot
Crystallographic studies of the high-resolution structure of rabbit histidine triad nucleotide-binding protein 1 (rHINT1) - AMP complex
53 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 30.06.-2.07.2011
3. K. Żuk, Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, B. Nawrot
The impact of Helicobacter pylori eradication on the level of expression of a tumor suppressor FHIT gene
II Kongres Polskiej Biochemii i Biologii Komórki, Kraków, 5-9.09.2011

4. Ł. Pęczek, A. Skoczyńska, K. Żuk, K. Stec-Michalska, B. Nawrot
Helicobacter pylori eradication results in up-regulation of expression of the tumour suppressor WWOX gene in gastric mucosa
II Kongres Polskiej Biochemii i Biologii Komórki, Kraków, 5-9.09.2011
5. A. Krakowiak, B. Rębowska, W. J. Stec
Dinucleoside phosphate and their phosphorothioate analogues as substrates for Hint-1 phosphoramidase
46 Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Kraków, 5-9.09.2011
6. D. Piotrkowska, M. Sierant, B. Nawrot
Oxidative stress induced re-activation of the cell cycle in neuronal cell lines, reference with Alzheimer's disease
46 Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Kraków, 5-9.09.2011
7. E. Radzikowska, R. Kaczmarek, J. Baraniak, W. J. Stec
Synteza i stabilność N-tiofosforylowanych pochodnych nukleozydów
54. Zjazd PTChem, Lublin, 18-22.09.2011
8. J. Szeremeta-Spisak, S. Gryaznov, R. Pruzan, B. Nawrot
Analogues of triphosphates of 2'-deoxyribonucleosides as potential telomerase inhibitors
XIV Ogólnopolskiego Sympozjum: „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych” PTChem, Łódź, 18.11.2011
9. A. Krakowiak, B. Rębowska, W. J. Stec
Nowe substraty dla hydrolazy Hint-1
XIV Ogólnopolskiego Sympozjum: „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych” PTChem, Łódź, 18.11.2011
10. A. Tomaszewska
Charakterystyka dupleksów równoległych [All-R_p-PS]-DNA/RNA zawierających w PS-DNA wtrącony nukleotyd pirymidynowy
XIV Ogólnopolskiego Sympozjum: „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych” PTChem, Łódź, 18.XI.2011
11. E. Radzikowska, R. Kaczmarek, J. Baraniak, W. J. Stec
N⁶-(2-tiono-1,3,2-oksatiafosfolanowe) pochodne nukleozydów
XIV Ogólnopolskiego Sympozjum: „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych” PTChem, Łódź, 18.XI.2011
12. R. Dolot, A. Włodarczyk, M. Ozga, A. Krakowiak, B. Nawrot
A few words about HINTs - Structural and functional studies of human HINT (histidine triad nucleotide-binding) proteins
Multi-Pole Approach to Structural Biology, 16-19.11.2011, Warszawa
13. A. Bodzioch, P. Bałczewski
Synteza i funkcjonalizacja skondensowanych, policyklicznych węglowodorów (hetero)aromatycznych
54 Zjazd PTChem, Lublin, 18-22.09.2011, Abstrakt: S04-P6.
14. D. Szczęsna, P. Bałczewski
Nowe połączenia indanonowe o potencjalnym działaniu biologicznym
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź, 18.11.2011, Abstrakt: P-45
15. J. Skalik, P. Bałczewski
Zastosowanie bis(orto-halogeno) podstawionych aldehydów aromatycznych w syntezie nowych materiałów dla optoelektroniki
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź, 18.11.2011, Abstrakt: P-66
16. A. Cienkus, P. Bałczewski
From heterosubstituted tetracenes to nonacenes
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź, 18.11.2011, Abstrakt: P-52
17. G. Salamończyk
Synteza nowych dendrymerów posiadających różne funkcje chemiczne w obrębie tej samej makrocząsteczki
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”- Łódź, 18.11.2011, Abstrakt: P-78

18. E. Krawczyk, M. Koprowski
Prosta synteza pochodnych homoizoflawononów
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9.04.2011, Materiały Sympozjum, część II, P-66
19. G. Mielniczak, K. Owsianik, E. Krawczyk, J. Łuczak
Stereoselektywne syntezy i przemiany α -hydroksyketonów
54 Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, 18-22. 09. 2011, Abstrakt: S04-P65
20. M. Koprowski, E. Krawczyk, G. Mielniczak, K. Owsianik
Policykliczne nienasycone laktony-potencjalne środki stymulujące kiełkowanie nasion roślin
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź, 18.11. 2011, Abstrakt: P-57
21. A. Rzewnicka, I. Glapińska, E. Rybak, A. Sobczak, J. Krysiak, W.H. Midura
Grupa sulfinyłowa jako chiralny pomocnik w asymetrycznym cyklopropanowaniu za pomocą ylidów
54 Zjazd PTChem i SiPTChem Lublin, 18-22 września 2011, Abstrakt S04-P81
22. A. Rzewnicka, I. Glapińska, F. Girard, A. Sobczak, J. Krysiak, W. H. Midura
Sulfinyl group as a chiral auxiliary in asymmetric cyclopropanation using ylides
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej P.T.Chem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź 18.11.2011, Abstrakt P-23
23. D. Krasowska, J. Drabowicz, C.V. Stevens
Pochodne tiofenu funkcjonalizowane podstawnikiem ze stereogenicznym heteroatomem: synteza i próby oligo(poli)meryzacji
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9 Kwietnia 2011, Materiały Sympozjum, Część druga P-22
24. M. Konieczna, J. Drabowicz, B. Kolesińska, Z. J. Kamiński
The application of N-triazinylammonium salts as coupling reagents in the synthesis of sulfinic acids derivatives
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011 r. Abstrakt: P-40
25. M.H. Kudzin, Z.H. Kudzin, P. Urbaniak, J. Drabowicz
Kwasy 1-(fenylotiokarbamoilo)aminoalkilofosfonowe. Badania nad synteza i charakteryzacją
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011 r. Abstrakt: P-62
26. M.H. Kudzin, Z.H. Kudzin, J. Drabowicz
Nomenklatura kwasy 1-aminoalkanofosfonowych i pochodnych. Ewolucja systemu kodowania
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011 r. Abstrakt: P-63
27. B. Bujnicki, J. Drabowicz
Synteza funkcjonalizowanych pochodnych 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaftylu
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011 r. Abstrakt: P-64
28. M. Kwiatkowska, G. Krasiński, M. Cypryk, T. Cierpień, P. Kielbasiński
Stereochemia redukcji związków fosforylowych za pomocą borowodoru – nowe obserwacje
54. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Lublin, 18-22 września 2011, Abstrakt S04-P12
29. M. Rachwalski, S. Leśniak, P. Kielbasiński
Tridentne heteroorganiczne ligandy jako wydajne katalizatory w syntezie asymetrycznej
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011 r. Abstrakt: P-13
30. M. Kwiatkowska, J. Łuczak, P. Łyżwa, P. Kielbasiński
Chemoenzymatyczne syntezy wybranych, biologicznie czynnych, chiralnych związków heteroorganicznych
54. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Lublin, 18-22 września 2011, Abstrakt S04-P43
31. R. Żurawiński, E. Suszyńska, M. Mikołajczyk
Stereokontrolowana synteza pochodnej prostaglandyny A1 (NEPP 11) o właściwościach neuroregeneracyjnych i neuroochronnych
54. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Lublin, 18-22 września 2011, Abstrakt S04-P105

32. R. Żurawiński, M. Mikołajczyk
A new approach to the synthesis of cross-conjugated PGJ1 analog
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem „Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych”, Łódź – 18 listopada 2011 r. Abstrakt: P-39
33. P. Łyżwa, M. Mikołajczyk, P. Kielbasiński
Asymetryczna i chemoenzymatyczna synteza fosfonoemiaminy
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9 Kwietnia 2011, Materiały Sympozjum, Część II, P-23
34. W. Perlikowska, M. Mikołajczyk
Synteza enancjomerycznych fitoprostanów B1 typu I i II
IX Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa, 6-9 Kwietnia 2011, Materiały Sympozjum, Część II, P-67
35. G. Krasieński, M. Cypryk, P. Kielbasiński, M. Kwiatkowska
Modelowanie molekularne hydrolizy pochodnych tlenków fosfin katalizowanej enzymem CAL-B
54. Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin, 18-22 września 2011, Abstrakt S03-P31
36. M. Baško, M. Bednarek
Synteza i właściwości makromonomerów PLA
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2011, Lublin
37. M. Bogusławska, M. Brzezinski, T. Biela
Synthesis and properties of polylactide stereocomplexes based on modified multi-walled carbon nanotubes
II Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, 20.06.2011, Łódź
38. K. Bury, P. Maksym-Bębenek, T. Biela, D. Neugebauer
Synteza kopolimerów z udziałem jedno-, dwu- i trójfunkcyjnych makroinicjatorów ATRP opartych na poli(ϵ -kapolaktonie)
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2011, Lublin
39. A. Kuśmierska, T. Biela, D. Neugebauer
Synteza i charakterystyka kopolimerów gwiazdzistych o rdzeniu zbudowanym z sześć- i ośmiofunkcyjnych pochodnych wybranych O-glikozydów
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 18-22.09.2011, Lublin
40. T. Ganicz, T. Makowski, A. Tracz, W.A. Stańczyk, J. Kurjata
Bocznołańcuchowe polisiloksany ze sprzężonymi ugrupowaniami dyskotycznymi jako potencjalne materiały do materiałów OTFT
Konferencja PTChem2011 18-22 września 2011 Lublin (ISBN 978-83-60988-08-4)
41. A. Walkiewicz-Pietrzykowska, A. M. Wróbel
Otrzymywanie i właściwości cienkich warstw α -SiC:H otrzymywanych w procesie RP-CVD z dietylosilanu
54. Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011, 18-22 września 2011
42. T. Ganicz, J. Kurjata, W. Stańczyk
Polysiloksany z ugrupowaniami dyskotycznymi
54. Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011, 18-22 września 2011
43. P. Woźniak, S. Sosnowski, S. Słomkowski
Polimeryzacja na powierzchni vs. polimeryzacja w roztworze, powierzchnie z przyłączonymi łańcuchami poli(tlenku etylenu), poliglicydotu i poli(L-laktydu)
54. Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011, 18-22 września 2011
44. M. Jaworska, P. B. Hrynczyszyn, M. Welniak, G. Krasieński, H. Kassassir, W. Ciesielski, M. J. Potrzebowski
Spektroskopia NMR w ciele stałym jako precyzyjne narzędzie do opisu form tautomerycznych chiralnych α -hydroksy zasad Schiffa stosowanych jako ligandy w asymetrycznej katalizie
54 Zjazd PTChem i SITPChem, 19-22.09.2011, Lublin
45. G. Krasieński, M. Cypryk, E. Drabik, M. Sochacki
Analiza ścieżek fragmentacji izomerycznych pochodnych imidazolidyno-2-tionu metodą funkcjonalów gęstości
54. Zjazd PTChem i SITPChem, 19-22.09 2011, Lublin
46. W. Dąbkowski, Ł. Kazimierczak
Wybrane przykłady zastosowania połączeń P(III)F w syntezie związków fosforoorganicznych
XIV Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem – Postępy w Chemii Związków Heteroorganicznych, 18.11.2011, Łódź

47. G. Krasiński, M. Cypryk, M. Mikołajczyk
Kwantowo-mechaniczna natura kwasów tiosulfonowych
54. Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011, Materiały Zjazdowe Abstr. S03_P11, str. 221
48. M. Kwiatkowska, G. Krasiński, M. Cypryk, T. Cierpień, P. Kielbasiński
Stereochemia redukcji związków fosforylowych za pomocą borowodoru – nowe obserwacje
54. Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 2011, Materiały Zjazdowe Abstr. S04_P12, str. 251
49. K. Piekarska, E. Piorkowska
Nanokompozyty polilaktydu z węglanem wapnia
Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, PTCh i SITPChem, Lublin, 18-22 września 2011

Spis publikacji przyjętych do druku w 2011 r.:

a. Monografie, syntezy, podręczniki:

M. Mikołajczyk, J. Łuczak, P. Kielbasiński
Kinetic resolution of an insecticidal dithiophosphate by chloroperoxidase catalyzed oxidation of thiophosphoryl group
Practical Methods for Biocatalysis and Biotransformations, Eds. J. Whittall, P. Sutton, J. Wiley.

J. Drabowicz, P. Kielbasiński, A. Zając
Hypervalent derivatives of selenium and tellurium
The chemistry of organic selenium and tellurium compounds, Ed. Z. Rappoport, J. Wiley & Sons.
DOI:10.1002/9780470682531.pat0583

J. Drabowicz, W. H. Midura, D. Krasowska
Selenium and tellurium (1,2,3)-oxygen-containing acids and derivatives
The chemistry of organic selenium and tellurium compounds, Ed. Z. Rappoport, J. Wiley & Sons. DOI.
10.1002/9780470682531.pat0585

W. H. Midura, P. Kielbasiński, J. Drabowicz
Functional groups containing selenium and tellurium in oxidation states from 3 to 6
The chemistry of organic selenium and tellurium compounds, Ed. Z. Rappoport, J. Wiley & Sons. DOI.
10.1002/9780470682531.pat0584

P. Bałczewski, J. Skalik
Quinquevalent Phosphorus Acids
Organophosphorus Chemistry, D. W. Allen, J. C. Tebby, D. Loaks (Eds.), RSC Publishing

S. Penczek
Redakcja tomu 4 pt. "Ring-Opening Polymerization" (wspólnie z R. Grubbsem)
w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

S. Penczek, J. B. Pretula
Fundamental Aspects of Chain Polymerization
Rozdział (3.2) w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

S. Penczek, K. Kaluzynski
Thermodynamic and Kinetic Polymerizability
Rozdział (4.2) w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

A. Duda
ROP of Cyclic Esters. Mechanisms of Ionic and Coordinate Processes
Rozdział (4.11) w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

P. Kubisa
Cationic ring-opening polymerization of cyclic ethers
Rozdział (4.14) w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

P. Kubisa, I.-P. Vairon
Ring-opening polymerization of cyclic acetals
Rozdział (4.16) w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

G. Lapienis
Ring-Opening Polymerization of Cyclic Phosphorus Monomers
Rozdział (4.27) w książce: Comprehensive Polymer Science, second edition, Elsevier

M. Cypryk
Cyclic siloxanes, silanes and related monomers
Comprehensive Polymer Chemistry, t. 4, ed. S. Penczek, K. Matyjaszewski et al, Elsevier 2012

R. Szymański
Ring-Chain Equilibria in Ring-Opening Polymerization
Comprehensive Polymer Chemistry, t. 4, ed. S. Penczek, K. Matyjaszewski et al, Elsevier 2012

R. Szymański
Equilibrium Copolymerization in Ring-Opening Polymerization
Comprehensive Polymer Chemistry, t. 4, ed. S. Penczek, K. Matyjaszewski et al, Elsevier 2012

S. Słomkowski

Ring opening dispersion polymerization

in *Comprehensive Polymer Science*, K. Matyjaszewski and M. Möller (editors of the whole issue), S. Penczek (volume editor), Elsevier

b. Artykuły przeglądowe:

A. Maciaszek

Peptydy i nukleotydy modyfikowane atomem selenu
w: *Na pograniczu Chemii i Biologii* (Ed. J. Barciszewski)

A. Tomaszewska

Bisfosfoniany – synteza, właściwości i zastosowanie kliniczne
w: *Na pograniczu Chemii i Biologii* (Ed. J. Barciszewski)

P. Bałczewski, A. Bodzioch, J. Skalik

A new tool for synthesis of organic optoelectronic materials
Chemik

M. Vert, Y. Doi, K-H Hellwich, M. Hess, Ph. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué

Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012)
Pure Appl Chem.

A. Rozanski, A. Galeski

Modification of amorphous phase of semicrystalline polymers
Polimery

c. Artykuły naukowe:

K. Żuk, Ł. Pęczek, K. Stec-Michalska, M. Medrek, B. Nawrot

Family history of gastric cancer correlates with decreased expression of HINT1 tumor suppressor gene in gastric mucosa of dyspeptic patients
Oncology Lett., **3**, 219-223 (2012)

M. Sobczak, T. Johansson, M. Bulkowski, M. Sochacki, G. Lavén, B. Mikolaczyk, J. Stawinski, B. Nawrot
DNA oligonucleotides with stereodefined phenylphosphonate and phosphonothioate internucleotide bonds: synthesis and physico-chemical properties
Arkivoc, **2012** (iv), 63-79

B. Bachowska, J. Kaźmierczak-Barańska, M. Cieślak, B. Nawrot, D. Szczęśna, J. Skalik, P. Bałczewski
Effect of phosphonium and ammonium salts with methylthiomethylene side chain on human cervix carcinoma (HeLa) and human chronic myelogenous leukemia (K562) cells. Discovery of high cytotoxic activity and selectivity of some phosphonium salts
Chemistry Open

M. Bednarek, M. Baško

Synthesis of functionalized polylactide by cationic activated monomer mechanism
Reactive and Functional Polymers, (po recenzji)

M. Bednarek

Zastosowanie kationowej polimeryzacji według mechanizmu Aktywowanego Monomeru oraz reakcji typu click do syntezy funkcjonalizowanego polilaktydu
Polimery

M. Baško

Activated Monomer Mechanism In the Cationic Polymerization of L,L-lactide
Pure and Applied Chemistry

S. Penczek, J. B. Pretula, K. Kaluzynski, G. Lapienis

Polymers With Esters of Phosphoric Acid Units: From Syntheses, Models of Biopolymers to Polymer – Inorganic Hybrids
Israel J. Chem. (po recenzji)

A. Pawlak

Cavitation During Deformation of Polymers on the Example of Polypropylene
J. Applied Polymer Science, accepted May 2011

Z. Bartczak, P.F.M. Beris, K. Wasilewski, A. Galeski, P.J. Lemstra

- Deformation of the Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Melt in the Plane-Strain Compression*
Journal of Applied Polymer Science, accepted May 2011
- E. Oleinik, O. Salamatina, S. Rudnev, Z. Bartczak, A. Galeski
Plasticity of Semi-crystalline Polyethylenes Viewed through the Prism of Thermodynamics
Journal of Applied Polymer Science, accepted May 2011
- J. Cybo, J. Maszybrocka, P. Duda, Z. Bartczak, A. Barylski, S. Kaptacz
Properties of ultra high molecular weight polyethylene with structure modified by plastic deformation and electron-beam irradiation
Journal of Applied Polymer Science, accepted, May 2011
- M. Walczak, W. Ciesielski, A. Galeski, M. J. Potrzebowski, G. Regnier, A. Hiltner, E. Baer
Structure and molecular dynamics of multilayered polycarbonate/polystyrene films.
Journal of Applied Polymer Science, accepted, May 2011
- M. Pluta, M. Murariu, A.–L. Dechief, L. Bonnaud, A. Galeski, Ph. Dubois
Impact Modified Poly lactide-Calcium Sulfate Composites. Structure and Properties
Journal of Applied Polymer Science, accepted, May 2011
- H. Yamochi, T. Haneda, A. Tracz, G. Saito
Humidity dependent properties of a transparent conducting film doped with BEDO-TTF complex
Physica Status Solidi w druku (2011)
- S. Brzeziński, D. Kowalczyk, B. Borak, M. Jasiorski, A. Tracz
Applying the Sol–Gel Method to the Deposition of Nanocoats on Textiles to Improve Their Abrasion Resistance
Journal of Applied Polymer Science, w druku (2011)
- T. Ganicz, T. Makowski, W.A. Stanczyk, A. Tracz
Side chain polysiloxanes with phthalocyanine moieties.
Express Polym. Lett, w druku (2011)
- S. Masirek, A. Tracz, S. Talebi, S. Rastogi
A study on the appearance of extended chain fibrils of ultrahigh molecular weight polyethylene at melt/solid interface
Journal of Applied Polymer Science, accepted May 2011
- K. Różga-Wijas and J. Chojnowski
Synthesis of New Polyfunctional Cage Oligosilsesquioxanes and Cyclic Siloxanes by Thiol-ene Addition
J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.
- A. Kowalewska, W. Fortuniak, J. Chojnowski, A. Pawlak, K. Gadzinowska, M. Zaród
Polymer Nano-Materials Through Self-Assembly of Polymeric POSS Systems
Silicon, (2011) DOI 10.1007/s12633-011-9107-6
- A. Lankoff, A. Wegierek-Ciuk, M. Kruszewski, H. Lisowska, A. Banasik-Nowak, K. Rozga-Wijas, M. Wojewodzka, S. Slomkowski
Synthesis of the surface modified silica nanoparticles, cellular uptake and biological response of human peripheral blood lymphocytes in vitro
Nanotoxicology
- M. Walczak, W. Ciesielski, A. Gałęski, M. J. Potrzebowski, G. Regnier, A. Hiltner, E. Baer
Structure and Molecular Dynamics of Multilayered Polycarbonate/Polystyrene Films
Journal of Applied Polymer Science, (2011)
- D. Konkolewicz, D. R. D'hooge, S. Sosnowski, R. Szymanski, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, K. Matyjaszewski
Tuning Polymer Properties through Competitive Processes
ACS Symp. Ser.
- A. Nyczyk, A. Klimek, M. Wójcik, M. Hasik, P. Pospiech, M. Cypryk
Ceramic precursors prepared from linear polysiloxanes
Pol. J. Appl. Chem.
- M. Kowalczyk, M. Pluta, E. Piorkowska, N. Krasnikova
Plasticization of poly lactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol
J. Appl. Polym. Sci.- zaakceptowane
- M. Pluta, M. Murariu, A.L. Dechief, L. Bonnaud, A. Galeski, Ph. Dubois
Impact modified Poly lactide- Calcium Sulfate Composites. Structure and Properties
J. Appl. Polym. Sci. - zaakceptowane

M. Slouf, A. Sikora, E. Pavlova, H. Vlkova, J. Baldrian, T. Base, E. Piorkowska
Nucleated crystallization of isotactic polypropylene in multilayered sandwich nanocomposites with gold particles
J. Appl. Polym. Sci. - zaakceptowane

Program Sesji Sprawozdawczej

Czwartek, 2 lutego 2012 roku

9:00 - 9:40 Otwarcie Sesji, podsumowanie roku 2011 - prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

9:40 - 11:40 PANEL I, Synteza organiczna i Chemia materiałów

Prowadzący: Prof. dr hab. A. Duda

1. 9.40- 10.00

Dr hab. Tomasz Ganicz - Polisiłoksany ze sprzężonymi ugrupowaniami dyskotycznymi – potencjalne komponenty OFET.

2. 10.00-10.20

Mgr Dorota Krasowska - Nowe oligo(poli)tiofeny funkcjonalizowane podstawnikiem ze stereogenicznym heteroatomem jako potencjalne organiczne materiały przewodzące.

3. 10.20- 10.40

Dr hab. Teresa Basińska - Powierzchnie superhydrofilowe i gradientowe – otrzymywanie, właściwości

4. 10.40- 11.00

Dr hab. Ewa Krawczyk - Reakcje HWE fosfonianów karboetoksycykloheksenyłowych – nietypowa regiochemia i wykorzystanie w syntezie polienów.

5. 11.00-11.20

Dr Marek Koprowski - Reakcje cykloaddycji winylo- i alkinylofosfonianów w syntezie biologicznie czynnych lignanów.

6. 11.20-11.40

Mgr Aneta Rzewnicka- Asymetryczna synteza konformacyjnie usztywnionych analogów L-AP4 z wykorzystaniem chiralnego pomocnika sulfinylowego

11:40 - 12:00 przerwa

12:00 - 13:20 PANEL II, Chemia w biologii i medycynie

Prowadzący: Prof. dr hab. P. Kielbasiński

1. 12.00-12.20

Dr hab. Markus Duechler – Analysis of the immunosuppressive status in tumor samples from melanoma and breast cancer patients

2. 12.20- 12.40

Dr Arkadiusz Chworoś – Phenylenevinylene Oligoelectrolytes for Mammalian Cell Visualization

3. 12.40- 13.00

Mgr Joanna Szeremeta – Badania nad inhibitorami telomerazy

4. 13.00- 13.20

Dr Agnieszka Tomaszewska – Procesy oksydacyjne w DNA

13:20 - 14:20 przerwa

14:00 - 16:20 PANEL III, Synteza i własności materiałów polimerowych

Prowadzący: Prof. dr hab. A. Gałęski

1. 14.20-14.40

Mgr Paweł Woźniak - Hybrydy SiO₂ – polilaktyd do zastosowań w inżynierii tkankowej

2. 14.40-15.00

Dr hab. Grzegorz Łapienis - Kompleksowanie jonów sodowych gwiaździstym poli(tlenkiem etylenu)

3. 15.00- 15.20

Dr Julia B. Pretula - Kopolimeryzacja tetraetylofosfonianu winylidenu z kwasem akrylowym

4. 15.20- 15.40

Mgr Piotr Pospiech - Polisiłoksany jako nośniki katalizatorów

5. 15.40 – 16.00

Mgr Piotr Lewiński - Polimeryzacja L,L-laktydu wobec hydroksypodstawionych zasad azotowych

6. 16.00 -16.20

Dr hab. Melania Bednarek - Agregacja polimerów zawierających grupy karboksylowe wobec jonów metali

piątek 03 lutego 2012 roku

9:00 - 10:40 PANEL IV, Fizyczne modyfikacje polimerów

Prowadzący: Prof. dr hab. B. Nawrot

1. 9.00- 9.20

Dr Artur Różański - Modyfikacja fazy amorficznej polimerów krystalicznych

2. 9.20 – 9.40

Mgr Joanna Bojda - Wpływ odkształceń ścinających na krystalizację polilaktydu

3. 9.40- 10.00

Mgr Małgorzata Wojtczak - Krystalizacja statystycznych kopoliestrów aromatyczno-alifatycznych

4. 10.00-10.20

Mgr Anna Żubrowska - Plastyfikacja polilaktydu poli(glikolem etylenu)-wpływ budowy cząsteczki

5. 10.20-10.40

Mgr Magdalena Grala - Wpływ cząsteczek POSS na morfologię i właściwości polipropylenu

10:40 - 11:10przerwa

11.10 - 12:30PANEL V, Analiza strukturalna i metody obliczeniowe

Prowadzący: Prof. dr hab. W. Stańczyk

1. 11.10-11.30

Mgr Tomasz Pawlak – Wpływ nieuporządkowania molekularnego na parametry NMR w kryształach peptydów opioidowych

2. 11.30-11.50

Prof. Ryszard Szymański - Symulacje przeniesienia łańcucha w polimeryzacji rodnikowej metodą kinetycznego Monte Carlo

3. 11.50-12.10

Dr Magdalena Jaworska – Badania strukturalne alpha-L-polilaktydu z wykorzystaniem krystalografii NMR

4. 12.10-12.30

Prof. Adam Tracz - Morfologia i właściwości fluorescencyjne poli(4,4'-dwufenylowinyłu)

SESJA POSTEROWA

14:00 – 15.30PERSPEKTYWY BADAWCZE

Prowadzący: Prof. dr hab. S. Słomkowski

Kierownicy Zakładów

prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska

prof. dr hab. Marek Potrzebowski

15:30 -16:00Zamknięcie sesji

Uwaga: Czas wystąpienia: 15 minut +5 minut dyskusja.