

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

**SPRAWOZDANIE**  
**Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWO-BADAWCZEJ**  
**w roku 2014**

**Materiały**  
**na posiedzenie Rady Naukowej CBMiM PAN**  
**w dniu 23 lutego 2015 r.**

Styczeń 2015

# 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 2014 r.....                                                                                  | v    |
| Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2014r.....                                                                   | v    |
| Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (2014 r.)....                                                                      | vi   |
| Międzynarodowy Komitet Doradczy (International Advisory Board).....                                                                                                                  | viii |
| <b>DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA</b>                                                                                                                                                         |      |
| Wstęp.....                                                                                                                                                                           | 2    |
| Finansowe podstawy działania CBMiM PAN.....                                                                                                                                          | 2    |
| Uczestnictwo w programach operacyjnych.....                                                                                                                                          | 2    |
| Działalność naukowa.....                                                                                                                                                             | 3    |
| Patenty.....                                                                                                                                                                         | 5    |
| Rozwój kadry naukowej.....                                                                                                                                                           | 8    |
| Działalność dydaktyczna.....                                                                                                                                                         | 9    |
| Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów.....                                                                                             | 9    |
| Biblioteka.....                                                                                                                                                                      | 9    |
| Nagrody i wyróżnienia.....                                                                                                                                                           | 10   |
| <b>SPRAWOZDANIA Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ</b>                                                                                                                                          |      |
| Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej.....                                                                                                                                  | 11   |
| Zakład Chemii Heteroorganicznej.....                                                                                                                                                 | 14   |
| Zakład Chemii Bioorganicznej.....                                                                                                                                                    | 20   |
| Samodzielna Pracownia Modelowania Komputerowego.....                                                                                                                                 | 27   |
| Zakład Chemii Polimerów.....                                                                                                                                                         | 28   |
| Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych.....                                                                                                                                       | 30   |
| Zakład Fizyki Polimerów.....                                                                                                                                                         | 32   |
| Samodzielna Pracownia Struktury Polimerów.....                                                                                                                                       | 34   |
| Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych.....                                                                                                                                      | 35   |
| <b>REALIZACJA GRANTÓW</b>                                                                                                                                                            |      |
| Najważniejsze osiągnięcia ubiegłego roku w realizacji projektów badawczych.....                                                                                                      | 40   |
| Granty NCN.....                                                                                                                                                                      | 44   |
| Granty NCBiR oraz OPI.....                                                                                                                                                           | 62   |
| <b>SPRAWOZDANIE ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ</b>                                                                                                                                        |      |
| Wymiana osobowa.....                                                                                                                                                                 | 69   |
| <b>SPIS PUBLIKACJI, REFERATÓW I KOMUNIKATÓW</b>                                                                                                                                      |      |
| Spis publikacji wydrukowanych w 2014 r. ....                                                                                                                                         | 70   |
| a. Monografie, syntezy, podręczniki.....                                                                                                                                             | 70   |
| b. Artykuły przeglądowe.....                                                                                                                                                         | 71   |
| c. Artykuły naukowe.....                                                                                                                                                             | 73   |
| c. 1. Artykuły naukowe w czasopismach, które ukazały się dotychczas tylko w wersji elektronicznej.....                                                                               | 82   |
| c. 2. Lista struktur zdeponowanych w PDB (Protein Data Bank).....                                                                                                                    | 84   |
| d. Referaty.....                                                                                                                                                                     | 84   |
| d.1. Referaty –konferencje międzynarodowe.....                                                                                                                                       | 84   |
| d.2. Referaty-konferencje krajowe.....                                                                                                                                               | 87   |
| d.3. Wykłady i referaty wygłoszone za granicą – na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną.....   | 88   |
| d.4. Wykłady na zaproszenie instytucji krajowych– na zaproszenie instytucji naukowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną..... | 89   |
| e. Komunikaty.....                                                                                                                                                                   | 89   |
| e.1. konferencje międzynarodowe.....                                                                                                                                                 | 89   |
| e.2. konferencje krajowe.....                                                                                                                                                        | 91   |
| f. Postery.....                                                                                                                                                                      | 95   |
| f.1. konferencje międzynarodowe.....                                                                                                                                                 | 95   |
| f.2. konferencje krajowe.....                                                                                                                                                        | 101  |
| Spis publikacji przyjętych do druku w 2014 r.....                                                                                                                                    | 106  |
| Wykaz planowanych na 2015 r. zadań w ramach działalności statutowej.....                                                                                                             | 107  |
| Załącz. 1. Program Sesji Sprawozdawczej.....                                                                                                                                         | 108  |

## 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 PAN wchodzi następujące zakłady, pracownie i zespoły badawcze:

#### **Zakład Chemii Heteroorganicznej** (prof. dr hab. Piotr Kiełbasiński):

- Zespół I - Pracownia Stereochemii;
- Zespół II - Pracownia Syntezy Materiałów Funkcjonalnych;
- Zespół III - Pracownia Katalizy i Biotransformacji;
- Zespół IV - Pracownia Syntezy Związków Biologicznie Czynnych;

#### **Zakład Chemii Bioorganicznej** (prof. dr hab. Barbara Nawrot):

- Zespół V - Pracownia Proleków;
- Zespół VI - Pracownia Syntezy Oligonukleotydów i ich Analogów;
- Zespół VII - Pracownia Przesiewowa;
- Zespół VIII - Pracownia Terapeutycznych Oligonukleotydów;
- Zespół IX - Pracownia Struktury i Fizykochemii Oligonukleotydów;
- Zespół X - Pracownia Medycyny Molekularnej;

#### **Samodzielna Pracownia Modelowania Komputerowego** (prof. dr hab. Marek Cypryk);

Zespół XI

#### **Zakład Chemii Polimerów** (prof. dr hab. Andrzej Duda):

- Zespół XII - Pracownia Kontrolowanej Polimeryzacji Cyklicznych Estrów;
- Zespół XIII - Pracownia Syntezy Hybryd Organiczno – Nieorganicznych;
- Zespół XIV - Pracownia Polimerów Reaktywnych;
- Zespół XV - Laboratorium Analizy Związków Wielkocząsteczkowych;

#### **Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych** (prof. dr hab. Stanisław Słomkowski):

- Zespół XVI - Pracownia Cienkich Warstw i Nanostruktur;
- Zespół XVII - Pracownia Koloidów;
- Zespół XVIII - Pracownia Kompozytów Nieorganiczno - Organicznych;
- Zespół XIX - Pracownia Fizykochemii Materiałów Hybrydowych;
- Zespół XX - Pracownia Polimerów Reaktywnych i Modyfikacji Chemicznej Polimerów;

#### **Zakład Fizyki Polimerów** (prof. dr hab. Andrzej Gałęski):

- Zespół XXI - Pracownia Struktury Powierzchni Materii Miękkiej;
- Zespół XXII - Pracownia Właściwości Mechanicznych Materiałów Polimerowych;
- Zespół XXIII - Pracownia Materiałów Lekkich i Wytrzymałych;

#### **Samodzielna Pracownia Struktury Polimerów** (prof. Ewa Piórkowska – Gałęska):

Zespół XXIV

#### **Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych** (prof. dr hab. Marek Potrzebowski):

Zespół XXV

#### **Środowiskowe Laboratorium Fizykochemicznych Badań Związków Organicznych i Polimerów**

Zespół XXVI (prof. dr hab. Marek Potrzebowski):

#### **Pracownia Mikroanalizy** (prof. dr hab. Tadeusz Biela):

Zespół XXVII

Występujące w tekście sprawozdania skróty ZChH, ZChB, SPMK, ZChP, ZIMP, ZFP, SPSP, SPBS, LŚ, PM 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                                                    |
| Prof. dr hab. Grzegorz Bartosz, czł. koresp. PAN                                  | Uniwersytet Łódzki                                           |
| Dr hab. Tadeusz Biela                                                             | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Stanisław Bielecki                                                  | Politechnika Łódzka                                          |
| Prof. dr hab. Andrzej Błędzki                                                     | Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny<br>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. rzecz. PAN                                | Uniwersytet Medyczny                                         |
| Dr Marcin Cieślak                                                                 | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Marek Cypryk                                                        | CBMiM PAN                                                    |
| <b>Dr Rafał Dolot – Sekretarz Rady</b>                                            | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Józef Drabowicz                                                     | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Andrzej Duda                                                        | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Andrzej Dworak                                                      | Centrum Materiałów Polimerowych<br>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                                                    |
| Dr hab. Piotr Guga                                                                | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Piotr Kiełbasiński                                                  | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Maria Koziolkiewicz                                                 | Politechnika Łódzka                                          |
| <b>Prof. dr hab. Henryk Kozłowski, czł. koresp. PAN<br/>– Przewodniczący Rady</b> | Uniwersytet Wrocławski                                       |
| Prof. dr hab. Przemysław Kubisa                                                   | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Bogdan Marciniec, czł. rzecz. 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. rzecz. PAN                                  | CBMiM PAN                                                    |
| Dr Łukasz Pęczek                                                                  | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska                                              | CBMiM PAN                                                    |
| Prof. dr hab. Marek Potrzebowski                                                  | CBMiM PAN                                                    |
| Mgr Ewa Skorupska                                                                 | 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 2014 r.**

Biomacromolecules (*S. Słomkowski*)  
Central European Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk, S. Penczek*)  
Chemistry Environment Biotechnology (*P. Bałczewski*, redaktor naczelny czasopisma i redaktor działu Chemistry, z wyboru, 2010)  
Chemistry Letters (*M. Mikołajczyk*)  
Current Organic Chemistry (*S. Penczek - Guest Editor for Polymer Chemistry*)  
Egyptian Journal of Chemistry (*M. Mikołajczyk*)  
e-Polymers (*S. Słomkowski*)  
Frontiers in Chemistry; Medicinal and Pharmaceutical Chemistry (*S. Słomkowski*)  
Heteroatom Chemistry (*M. Mikołajczyk*)  
Industrial production and use of elastomers (*S. Słomkowski*)  
International Journal of Polymer Science (*M. Cypryk*)  
ISRN Organic Chemistry (*P. Bałczewski, członek Rady Redakcyjnej, na zaproszenie, 2010, J. Drabowicz*)  
Journal of Applied Polymer Sciences (*A. Gałęski*)  
Journal of Biomedical Nanotechnology (*S. Słomkowski*)  
Journal of Colloid Science and Nanotechnology (*S. Słomkowski*)  
Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (*J. Chojnowski*)  
Journal of Materials (*A. Gałęski*)  
Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites (*A. Gałęski*)  
Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (*S. Słomkowski*)  
Materials Science (*A. Gałęski*)  
Nucleic Acid Therapeutics (*B. Nawrot, W.J. Stec*)  
The Open Macromolecular Journal (*S. Penczek*)  
Polimery (*M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Słomkowski, S. Penczek – Przewodniczący Rady Redakcyjnej*)  
Polymer International (*S. Penczek*)  
Polymers for Advanced Technologies (*S. Słomkowski, S. Penczek*)  
Progress in Polymer Sciences (*S. Penczek*)  
Recent Patents on Materials Science (*S. Słomkowski*)  
RNA Nanotechnology (*A. Chworoś*)  
Science of Synthesis-Update Volume Editor dla Vol. 33 i Vol. 39 (*J. Drabowicz*)  
Silicon (*J. Chojnowski*)  
Wiadomości Chemiczne (*M. Potrzebowski*)

## **Udział pracowników naukowych CBMiM PAN w komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji naukowych w 2014 roku**

### **Udział w komitetach organizacyjnych, naukowych, programowych konferencji międzynarodowych:**

J. Drabowicz, P. Kielbasiński, J. Krysiak, P. Łyżwa, W.H. Midura, B. Bujnicki, T. Cierpień, A. Stefańska, A. Zając - XVII International Symposium „Advances in the Chemistry of heteroorganic Compounds

M. Mikołajczyk, J. Drabowicz - 26 International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur

J. Drabowicz - XII International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds

J. Drabowicz, P. Kielbasiński - The VII International Symposium on Halogen Chemistry (Halchem-VII), Częstochowa, 2015 r.

A. Duda - EUPOC 2014, Precision Polymers: Synthesis, Folding, and Functions Gargnano, Włochy, EPF Advisory Board

ISPO – International Workshop on Silicon Containing Polymers

ISOS – International Symposium on Organosilicon Chemistry

5th Workshop of Young European Scientists – YES 2014 Uniwersytet Jagielloński w Krakowie:

A. Gałęski - 6th International Conference on Polymer Behavior, Wiedeń, 22-26 wrzesień 2014

M. J. Potrzebowski – komitet organizacyjny - Symposium on Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences, Warszawa

### **Udział w komitetach organizacyjnych, naukowych, programowych konferencji krajowych:**

P. Kielbasiński – Komitet Organizacyjny - 57 Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

J. Drabowicz – Przewodniczący Komitetu Naukowego - 57 Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

P. Bałczewski – Komitet Naukowy - 57 Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

M.J. Potrzebowski – Komitet Naukowy - 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

B. Nawrot- Komitet Organizacyjny Sekcji Chemii Bioorganicznej i Medycznej - 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

W.H. Midura - Komitet Organizacyjny Sekcji Chemii Organicznej – 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

A. Duda - Komitet Organizacyjny Sekcji Chemii Polimerów i Biopolimerów - 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

T. Basińska - Komitet Organizacyjny Sekcji Chemii Polimerów i Biopolimerów - 57. Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 14-18.09.2014

B. Nawrot - Komitet Organizacyjny - Mini-symposium FRONTIERS OF NUCLEIC ACID THERAPEUTICS, Łódź, 1.09.2014

S. Słomkowski, A. Kowalewska - Komitet Organizacyjny - XXII Seminarium „Postęp w Chemii, Fizyce i Technologii Polimerów”, Łódź, CBMiM PAN, 22.05.2014

P. Bałczewski – Komitet Organizacyjny- 58 Zjazd PTChem, Gdańsk

P. Kielbasiński, J. Drabowicz, W.H. Midura, A. Stefańska, R. Żurawiński, P. Guga – Komitet Organizacyjny - X Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Łódź, 2015

## Udział, członkostwo w naukowych organizacjach krajowych i międzynarodowych z wyboru lub powołania (w 2014 roku)

|                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Prof. dr hab. Piotr Bałczewski   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• I Wiceprezes, członek Prezydium i Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego w kadencji 2013-2015</li> <li>• członek panelu: Międzynarodowy zespół ekspertów do spraw oceny kadry w International Center for Chemical Sciences, HEJ Research Institute of Chemistry, University of Karachi, Pakistan</li> <li>• Przedstawiciel PTChem w Radzie Właścicieli <i>Analytical and Bioanalytical Chemistry (ABC)</i> – Springer</li> <li>• Przedstawiciel PTChem w Radzie Właścicieli <i>Chemistry. A European Journal</i> – Wiley</li> <li>• Przedstawiciel PTChem w Radzie Właścicieli <i>Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)</i> – Royal Society of Chemistry;</li> <li>• Przedstawiciel PTChem w EuChemS (European Association for Chemical and Molecular Sciences)</li> </ul> |
| Dr hab. Teresa Basińska          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Prof. dr hab. Julian Chojnowski  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek Sądu Koleżeńskiego PTChem</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Prof. dr hab. Józef Drabowicz    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Przewodniczący Częstochowskiego Oddziału PTChem</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Prof. dr hab. Andrzej Duda       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Przewodniczący Sekcji Polimerów PTChem - do czerwca 2014</li> <li>• Członek Komitetu Chemii PAN</li> <li>• Przedstawiciel Krajowy w Europejskiej Federacji Polimerowej – do czerwca 2014</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Prof. dr hab. Andrzej Gałęski    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Przewodniczący Zespołu Materiałów Polimerowych Komitetu Nauki o Materiałach PAN</li> <li>• Członek Komitetu Nauki o Materiałach PAN</li> <li>• Członek IUPAC Subcommittee on Structure and Properties of Commercial Polymers</li> <li>• Członek Komitetu Naukowego World Forum for Advanced Materials</li> <li>• Członek European Scientific Association for Material Forming, ESAFORM</li> <li>• Członek stowarzyszony IUPAC</li> <li>• Członek Polskiego Towarzystwa Mikroskopii</li> <li>• Członek International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                  |
| Prof. dr hab. Piotr Kiełbasiński | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek Management Committee <i>COST Action CM1303 "Systems Biocatalysis"</i></li> <li>• przewodniczący Sekcji Chemii Heteroorganicznej PTChem</li> <li>• Członek Komisji Biotechnologii przy Oddziale PAN w Łodzi</li> <li>• Członek Komisji Etyki przy Oddziale PAN w Łodzi</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Dr hab. Ewa Krawczyk-Sójka       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Przewodnicząca Komisji Rewizyjnej Oddziału Łódzkiego PTChem</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Prof. dr hab. Przemysław Kubisa  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek rzeczywisty Wydziału Polimerów IUPAC – do czerwca 2014</li> <li>• Członek rzeczywisty Komisji Terminologii Wydziału Polimerów IUPAC- do czerwca 2014</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Prof. dr hab. Wanda H. Midura    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek Zarządu Oddziału Łódzkiego PTChem</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Prof. dr hab. Marian Mikołajczyk | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Członek rzeczywisty PAN</b></li> <li>• Członek Komitetu Chemii PAN</li> <li>• Członek Niemieckiej Narodowej Akademii Nauk Leopoldina</li> <li>• Członek Oddziału PAN w Łodzi</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Prof. dr hab. Barbara Nawrot         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek Podkomisji Biotechnologii IUPAC</li> <li>• Członek Komitetu Biotechnologii PAN</li> <li>• Członek Komitetu Biochemii i Biofizyki PAN</li> <li>• Przewodnicząca Komisji ds. Współdziałania Nauk Chemiczno-Biologiczno-Medycznych przy Oddziale PAN w Łodzi</li> <li>• Członek Komisji Biotechnologii przy Oddziale PAN w Łodzi</li> <li>• Członek Komitetu ewaluacyjnego projektów Human Frontier Science Program, Strasbourg, Francja</li> </ul> |
| Prof. dr hab. Stanisław Penczek      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Członek rzeczywisty PAN</b></li> <li>• Członek korespondent PAU</li> <li>• Członek Prezydium Komitetu Chemii PAN</li> <li>• Członek Komitetu Wykonawczego Zarządu IUPAC</li> <li>• Członek korespondent Nordrheinische Akademie der Wissenschaften (Wydział Nauk Ścisłych i Medycznych)</li> <li>• Członek honorowy Izraelskiego Towarzystwa Chemicznego</li> </ul>                                                                                   |
| Prof. dr hab. Marek Potrzebowski     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek nowej komisji „Krystalografia NMR i metody pokrewne” powołanej w sierpniu 2014 r., w ramach Międzynarodowej Unii Krystalografii (International Union of Crystallography)</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Prof. dr hab. Ewa Piórkowska-Gałęska | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Członek IUPAC Subcommittee Structure and Properties of Commercial Polymers</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Przewodniczący Komisji Materiałów Biomedycznych Łódzkiego Oddziału PAN</li> <li>• Członek International Polymer Colloids Group</li> <li>• Przewodniczący Zespołu Podkomitetu IUPAC ds terminologii polimerów</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                  |
| Prof. dr hab. Wojciech J. Stec       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Członek rzeczywisty PAN</b></li> <li>• Członek Komitetu Chemii PAN</li> <li>• Wiceprzewodniczący Rady Gubernatorów ICGEB, gubernator na obszar Polski</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Dr hab. Maria Zabłocka               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• MC Substitute Member to COST Action “Biomedical application”</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

### 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 wchodzi:

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

## **DZIAŁALNOŚĆ STATUTOWA**

# WSTĘP

## Finansowe podstawy działania CBMiM PAN

W 2013 r., po przeprowadzeniu kompleksowej oceny jednostek naukowych, Komitet Ewaluacji Jednostek Naukowych przyznał Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN kategorię B (decyzja MNiSW nr 165/KAT/2013 z dn. 23 października 2013 r.).

Na dofinansowanie działalności statutowej Centrum w roku 2014 została przyznana kwota 9 023 820 zł.

Środki finansowe na badania pochodzą również z grantów MNiSW, NCN oraz NCBiR; w 2014 r. w Centrum realizowano łącznie 50 grantów badawczych, z których w ciągu ubiegłego roku zakończono 16 projektów i rozpoczęto 12 nowych.

Ogólna liczba zatrudnionych (stan na 31.12.2014) wynosiła 186 osób (dla 8 osób CBMiM było drugim miejscem pracy), 31 grudnia 2014 roku Centrum zatrudniało 72 pracowników naukowych.

W tej liczbie było:

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| -profesorów zwyczajnych                            | 9   |
| -profesorów nadzwyczajnych                         | 8   |
| -adiunktów                                         | 25  |
| -asystentów                                        | 30  |
| -pozostałych (inż.-techn., administracja, obsługa) | 106 |

Zatrudnienie średnioroczne w przeliczeniu na pełne etaty wyniosło ogółem 179,68

## Uczestnictwo w programach operacyjnych

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

- Od stycznia 2010 w CBMiM PAN 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 w Łodzi oraz Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej;
- *Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku* (BIOMASA) koordynator: Politechnika Łódzka ;
- *Patent Plus: Ochrona patentowa nowych połączeń chemicznych o działaniu przeciwnowotworowym oraz metod ich syntezy*; kierownicy: Piotr Bałczewski, Józef Drabowicz
- *Enzyme-promoted synthesis of chiral analogues of 1,3,5-triaza-7-phospha-adamantane (PTA), potential water-soluble phosphine ligands and catalysts (POMOST)*, koordynator Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, kierownik dr Małgorzata Kwiatkowska.

## Działalność naukowa

### Publikacje, udział w konferencjach

W 2014 roku ukazały się **104** publikacje (bez referatów i komunikatów konferencyjnych), w tym **14** to rozdziały w monografiach, a **12** to artykuły przeglądowe.

**78** publikacji (w tym *artykuły oryginalne i przeglądy*) zamieszczono w czasopismach posiadających Impact Factor.

Ok. 168 pracowników Centrum brało udział w konferencjach międzynarodowych i krajowych, gdzie ogółem zaprezentowano: 44 referaty i przedstawiono 186 komunikatów i posterów.

### Organizacja konferencji naukowych

CBMiM było organizatorem/współorganizatorem 11 spotkań naukowych (konferencje, sympozja, warsztaty) o charakterze międzynarodowym i krajowym.

57 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, AJD Częstochowa, 14 – 18 września 2014. Konferencja krajowa.

Organizatorzy: Uniwersytet Łódzki, Akademia Jana Długosza w Częstochowie, CBMiM PAN w Łodzi, PTChem.

Podczas Zjazdu odbyły się Obrady Sekcji Chemii Polimerów i Biopolimerów dedykowane prof. Stanisławowi Penczkowi z okazji 80. rocznicy urodzin. Udział pracowników CBMiM: 5 wykładów sekcyjnych, 11 komunikatów i 22 postery.

XII International Symposium on Selected Problems of Chemistry of Acyclic and Cyclic Heteroorganic Compounds, Akademia Jana Długosza w Częstochowie, 20 listopada 2014. Konferencja międzynarodowa.

Organizatorzy: Sekcja Chemii Heteroorganicznej PTChem, ICOŚiB Akademii Jana Długosza w Częstochowie, Zakład Chemii Heteroorganicznej CBMiM PAN w Łodzi

XVIIth International Symposium on "Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds", CBMiM PAN Łódź, 21 listopada 2014. Konferencja międzynarodowa.

Organizatorzy: Zakład Chemii Heteroorganicznej CBMiM, Sekcja Chemii Heteroorganicznej PTChem. Udział pracowników CBMiM: 21 posterów.

Mini-symposium FRONTIERS OF NUCLEIC ACID THERAPEUTICS, Łódź, 1.09.2014. Konferencja międzynarodowa.

Organizator: Prof. dr hab. Barbara Nawrot. Udział pracowników CBMiM: 2 wykłady.

5th Workshop of Young European Scientists – YES 2014. Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, 07-11.09.2014.

Organizatorzy: CBMiM PAN, (dr hab. Teresa Basińska, prof. Stanisław Słomkowski, prof. Andrzej Duda), Uniwersytet Jagielloński (prof. Maria Nowakowska, Wydział Chemii) pod patronatem Europejskiej Federacji Polimerowej – *European Polymer Federation* (EPF) i Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Udział pracowników CBMiM: 1 wykład.

XIV Ogólnopolskie Warsztaty Naukowe: Postęp w Kontrolowanej Polimeryzacji Rodnikowej. CBMiM PAN w Łodzi, 09.05.2014.

Organizator: Prof. dr hab. A. Duda. Wykładowca: Prof. dr hab. Krzysztof Matyjaszewski (J. C. Warner University Professor of Natural Sciences, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA / Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi.

Współorganizacja sesji sprawozdawczej (prof. dr hab. A. Duda) Projektu BIOPOL "Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliestrów z wykorzystaniem surowców odnawialnych" Politechnika Warszawska, Gmach Technologii Chemicznej, ul. Koszykowa 75, Audytorium im. prof. Jana Czochońskiego, 22 kwietnia 2014 r. Przedstawiono 12 referatów podsumowujących wyniki projektu, w tym 2 z naszego ośrodka.

XXII Seminarium „Postęp w Chemii, Fizyce i Technologii Polimerów”. CBMiM PAN w Łodzi, 22.05.2014. Konferencja krajowa.

Organizatorzy: Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski, dr hab. Anna Kowalewska

Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej. Uniejów, 3-8.07.2014r. Konferencja krajowa.

Współorganizacja z Politechniką Łódzką i Uniwersytetem Medycznym w ramach Łódzkiego Porozumienia Doktorantów. Udział pracowników CBMiM: 2 komunikaty i 3 postery.

Ogólnopolska konferencja doktorantów: Mała Wielka Nauka - Mikro, Nano i co dalej? Łódź, 4-5.12.2014r.

Współorganizacja z Politechniką Łódzką i Uniwersytetem Medycznym w ramach Łódzkiego Porozumienia Doktorantów. Udział pracowników CBMiM: 1 wykład, 7 komunikatów i 2 postery.

II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 7-8.05.2014 r. Konferencja krajowa.

Współorganizacja z Politechniką Łódzką, Uniwersytetem Medycznym i Wydziałem Chemii UŁ w ramach Łódzkiego Porozumienia Doktorantów. Udział pracowników CBMiM: 1 wykład, 4 komunikaty i 8 postery.

#### Wykłady ogólnoinstytutowe

W 2014r. odbyło się dwanaście wykładów ogólnoinstytutowych.

Wykłady wygłosili:

Dr hab. Arkadiusz Chworoś, Prof. Bogdan Simionescu, Prof. Christopher K. Ober, Prof. Georg H. Michler, Prof. Volker Warzelhan, Prof. Stanisław Słomkowski, Dr Jacek Kasznicki, Dr Philip Boudjouk, Prof. Renaud Nicolaÿ, Prof. Ei-ichi Negishi, Prof. Stefano Servi.

CBMiM gościło również wykładowców zaproszonych w ramach działalności Komisji ds. Współdziałania Nauk Chemiczno-Medyczno-Biologicznych. Na zaproszenie prof. Barbary Nawrot wykłady wygłosili:

Prof. Mathias Sprinzl – Bayreuth University, Niemcy

Prof. Hieronim Jakubowski – Rutgers University, Newark, NJ, USA

Prof. Jan Raczkowski – Uniwersytet Medyczny w Łodzi

Dr Katarzyna Romanek-Piva – Uniwersytet Medyczny w Lublinie

Udział jednostki w przedsięwzięciach promujących i popularyzujących wyniki badań naukowych (np. festiwale i pikniki naukowe, wystawy i targi, w tym targi książki, artystyczne, inne):

Pracownicy CBMiM PAN uczestniczyli w XIV Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi w dniach 7-14 kwietnia 2014 r.

Wykłady (Fabryka Inżynierów XXI wieku Wydziału Mechanicznego Politechniki Łódzkiej):

1. Mgr inż. Damian Mickiewicz – „Słabe, a czyni wielkie rzeczy - wiązanie wodorowe”
2. Dr hab. Arkadiusz Chworoś- „Molekularne klocki LEGO, czyli w jaki sposób składamy cząsteczki RNA.”
3. Dr hab. Teresa Basińska- „Świat kolorowych kryształów bez barwników i pigmentów”

PIKNIK NAUKOWY dn. 12.04-13.04.2014: MANUFAKTURA

Pokazy naukowe:

1. „Co w chemii piszczy?” - dr Grażyna Mielniczak, dr Krzysztof Owsianik, dr Marek Koprowski.
2. „Magiczny świat chemii.” – mgr Damian Mickiewicz, mgr Bartłomiej Gostyński.
3. „Obrazowanie biocząsteczek w przestrzeni wirtualnej 3D.”- Dr hab. Arkadiusz Chworoś, mgr Dominika Jędrzejczyk, mgr Justyna Milczarek, Anna Graczyk (studentka Politechniki Łódzkiej).

Dni Otwarte w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi dla uczniów szkół gimnazjalnych i ponadgimnazjalnych.

Grupami uczniów opiekowali się: mgr Ewa Skorupska, mgr Michał Cichorek, mgr Sowiński Przemysław, dr inż. Milena Sobczak, dr inż. Renata Kaczmarek, dr inż. Rafał Dołot.

## Patenty

### Patenty uzyskane w kraju w 2014 r.:

Patent Polski Nr 216737, 09.06.2014

St. Penczek, T. Biela

*Stereokompleksy gwiaździstych i/ lub silnie rozgałęzionych poli(R)-laktydów i poli (S)-laktydów oraz sposób ich wytwarzania.*

Patent Polski Nr 216525, 08.05.2014

W. J. Stec, J. Baraniak, R. Kaczmarek, E. Wasilewska, K. Pięta, D. Korczyński

*5'-O-[N-acylo]amido-fosforano]- i 5'-O- [N-acylo] amidoseleno-fosforano]-nukleozydy oraz sposób ich wytwarzania.*

Patent Polski P. 385794, (decyzja 25.08.2014)

P. Bałczewski, A. Bodzioch, M. Koprowski

*Nowe skondensowane węglowodory poliaromatyczne i poliheteroaromatyczne, sposób ich wytwarzania oraz związki pośrednie.*

Patent Polski P 389778, (decyzja 24.07.2014)

P. Bałczewski, A. Bodzioch, M. Koprowski, J. Skalik

*Nowe skondensowane węglowodory poliaromatyczne i poliheteroaromatyczne, sposób ich wytwarzania, związki pośrednie.*

Patent Polski Nr 215650, 29.01.2014

P. Uznański

*Otrzymywanie nanocząsteczek metali z karboksylowych prekursorów organometalicznych.*

Patent Polski Nr 215638

K. Wijas, W. Fortuniak, A. Kowalewska, J. Chojnowski

*Sposób wytwarzania klatkowych oligo 3-chloropropylolosilseskwoksanów oraz sposób wytwarzania związków pośrednich 3-chloropropylsilano-polioli.*

Patent Polski P 390847, (decyzja 14.08.2014)

B. Nawrot, E. Sochacka, K. Majchrzak, D. Smuga, W. J. Stec, B. Kocoń-Rębowska

*Modyfikowany deoksyrybozym 10-23 o ustabilizowanej odporności na hydrolizę oraz podwyższonej aktywności katalitycznej i sposób jego wytwarzania.*

Patent Polski Nr 217301, (decyzja 04.08.2014)

St. Penczek, A. Kowalski, T. Biela, P. Kubisa, A. Duda

*Sposób polimeryzacji cyklicznych estrów, nowy katalizator i inicjator polimeryzacji i kopolimeryzacji cyklicznych estrów oraz zastosowanie związków jako jednoczesnych inicjatorów i katalizatorów polimeryzacji.*

Patent Polski P 393897, (decyzja 02.09.2014)

W. Fortuniak, U. Mizerska, J. Chojnowski, T. Basińska, St. Słomkowski, A. Konopacka, K. Turecka, W. Werel

*Elastomery silikonowe z wbudowanymi chemicznie lub fizycznie biobójczymi polisiloksanami celem ochrony przed patogennymi ustrojami.*

Patent Polski P 398421, (decyzja 11.02.2014)

J. Drabowicz, D. Krasowska

*Fosfinotlenek sposób jego wytwarzania oraz jego zastosowanie.*

Patent Polski P 398422, (decyzja 11.02.2014)

J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Łopusiński

*Sposób wytwarzania optycznie czynnego fosfinamidu.*

Patent Polski, (decyzja 02.09.2014)

M. Kowalczyk, E. Piórkowska-Gałęska, A. Gałęski, A. Pawlak, M. Pluta, S. Dutkiewicz, T. Fiszer,

Z. Młodzikowski, K. Grzebieniak

*Modyfikowana kompozycja zawierająca polimerlaktydy oraz sposób jej wytwarzania.*

Patent Polski Nr 216353, 02.04.2014

St. Penczek, P. Kubisa, T. Biedroń

*Sposób wytwarzania polimerów cyklicznych estrów, eterów i acetalu metodą polimeryzacji kationowej w masie.*

Patent Polski Nr 215997, 25.02.2014

M. Mikołajczyk, M. Mikina

*Sposób wytwarzania 3-podstawionych cykloalk-2-enonów.*

Patent Polski P 401115, (decyzja 10.06.2014)

R. Żurawiński, M. Mikołajczyk, M. Cieślak, J. Kaźmierczak-Barańska, K. Królewska

*Pochodne alkilowe 7-hydroksy-15-deoksy-13,14-dihydro-19, 20-dinor-18-(4-metylofenylo)-ent-PGA1, sposób ich wytwarzania oraz ich zastosowanie.*

Patent Polski P-395749, (decyzja 17.12.2014)

P. Bałczewski, B. Nawrot, M. Cieślak, J. Kaźmierczak – Barańska

*Zastosowanie soli fosfoniowych przeciw komórkom nowotworowym raka szyjki macicy HeLa lub komórkom nowotworowym przewlekłej białaczki szpikowej.*

PATENT nr P-360421, (decyzja 24.02.2014)

B. Nawrot, W. J. Stec, O. Michalak

*Nowy polimer deoksurybonukleotydowy o właściwościach przeciwwirusowych i przeciwnowotworowych oraz monomery wyjściowe tego polimeru.*

Patent Polski Nr PL 395669, 21.01.2013

R.W. Cruse, V. Khare, J. Kowalski, W. Stanczyk

*Compositions of stereoisomeric trivinylcyclohexane and methods of their preparation*

#### Zgłoszenia patentowe dokonane w w UPRP w 2014 r.:

A. Chworoś, R. Żurawiński, B. Łukasik

*Pochodne distylonaftalenu*

P-410123 (12.11.2014)

A. Kowalewska M. Nowacka T. Makowski

*Nowy sposób chemicznej modyfikacji powierzchni miki*

zgłoszony wniosek do KP Lex-Pat (25.11.2014)

J. Łuczak, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk

*Sposób wytwarzania soli sodowej kwasu 2-merkaptoetanosulfonowego (Mesny)*

zgłoszony wniosek do KP Lex-Pat (17.12.2014)

J. Drabowicz, M. Kłos, J. Chrzanowski

*Sposób rozdzielania racemicznych 1-(2 lub 3)-pirydyloetyloamin na enancjomery*

zgłoszony wniosek do KP Lex-Pat (17.12.2014)

#### Patenty uzyskane za granicą w 2014 r.:

R.W. Cruse, V. Khare, J. Kowalski, W. Stanczyk

*Trivinylcyclohexane stereoisomeric compositions and methods for preparing same*

PAT USA nr 8,829,257 Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, 09.09.2014

M. Krawiecka, B. Kuran, J. Kossakowski, M. Cieślak, J. Kaźmierczak-Barańska, K. Królewska, B. Nawrot

*Halogen derivatives of benzo[b]furans useful as anti-neoplastic or anti-proliferative drug*, 12.11.2014, App no.

EP13150611.5-1452, udzielona ochrona patentowa przez European Patent Office

Patent EP 1899417

E. Piorkowska-Galeska, A. Galeski, Z. Kulinski

*Method of modification of properties of polylactide or compositions containing polylactide*

Patent EP 2428597

K. Jurczuk, A. Galeski, E. Piorkowska-Galeska

*All-polymer fibrillar nanocomposites and method for manufacture thereof*

Zgłoszenia patentowe dokonane za granicą w 2014 r.

P. Bałczewski, E. Kowalska, J. Skalik

“10-Thiosubstituted pentahydroxyanthracene derivatives, a method of their preparation and intermediate compounds”

European patent application EPO, wysłane listopad, 2013 Appl. No 14460003.8 (06.02.2014)

P. Bałczewski, D. Szczęsna, B. Nawrot, M. Cieślak, J. Kaźmierczak-Barańska

“(E)-3-Aryl-3-oxoprop-1-enyl-2-phosphonate acid and its derivatives, methods for their preparation and their use”

European patent application, Sub.No 2519664,

Appl. No EP-14150857.2 (12.01.2014)

P. Bałczewski, D. Szczęsna

“3-Aryl-2-phosphoryl substituted 1-indanones and the method for their preparation” European patent application, Sub. No 2519665,

Appl. No EP-14150858 (12.01.2014)

P. Bałczewski, D. Szczęsna, B. Nawrot, M. Cieślak, J. Kaźmierczak-Barańska

“The medical use of 3-aryl substituted 1-indanones”

European patent application

Appl. No. EP14167142.0 (06-05-2014)

J. Drabowicz, D. Krasowska

*Phosphine oxide, a process of the manufacture thereof and application thereof*

EP12194212.2 (ze zgłoszenia w UP RP Nr P-398421)

## Rozwój kadry naukowej w 2014 r.

Dr hab. Zbigniew Bartczak i dr hab. Ryszard Szymański uzyskali tytuł profesora nadany przez Prezydenta RP.

Stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych otrzymali:

| Imię i nazwisko      | Tytuł pracy habilitacyjnej                                                                                                 | Dziedzina i zakres nadanego stopnia naukowego |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Wojciech Dąbkowski   | Studia nad układami P <sup>(III)</sup> –Aryloksy i ich zastosowanie w syntezie biofosforanów.                              | dr hab. nauk chemicznych                      |
| Grzegorz Salamończyk | Synteza Dendrymerów - Poliestrów, Pochodnych Kwasu Fosforowego i 1,3,5 - Benzenotrikarboksylowego.                         | dr hab. nauk chemicznych                      |
| Arkadiusz Chworoś    | Samo-organizujące się fragmenty RNA.                                                                                       | dr hab. nauk chemicznych                      |
| Andrzej Pawlak       | Zbadanie zjawiska kawitacji występującego w polimerach częściowo krystalicznych poddawanych odkształceniu w stanie stałym. | dr hab. nauk technicznych                     |

Stopień doktora nauk chemicznych otrzymali:

| Imię i nazwisko     | Tytuł pracy doktorskiej                                                                                             | Dziedzina i zakres nadanego stopnia naukowego |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Piotr Pospiech      | Badania układów katalitycznych na nośnikach polisiloksanowych.                                                      | dr nauk chemicznych                           |
| Katarzyna Kulik     | Amidofosforanowe i amidotiofosforanowe pochodne nukleozydów-synteza i reaktywność.                                  | dr nauk chemicznych                           |
| Ewelina Wielgus     | Zastosowanie spektrometrii mas w badaniach wybranych chiralnych połączeń heterocyklicznych.                         | dr nauk chemicznych                           |
| Danuta Piotrkowska  | Wyciszanie genów cdk2/4/6 za pomocą RNAi w celu neuroprotekcji.                                                     | dr nauk chemicznych                           |
| Marek Brzeziński    | Modyfikowane polilaktydy zdolne do samoorganizacji-synteza i właściwości.                                           | dr nauk chemicznych                           |
| Ewa Radzikowska     | Synteza oligodeoksyrybonukleotydów modyfikowanych w obrębie wiązań internukleotydowych atomem azotu lub siarki.     | dr nauk chemicznych                           |
| Sylwia Kaczmarczyk  | Chiralne hydroksylowe pochodne sulfotlenków i fosfinitlenków – chemoenzymatyczne syntezy, przemiany i zastosowanie. | dr nauk chemicznych                           |
| Magdalena Łubkowska | Funkcjonalizowane oleje siloksanowe, synteza i zastosowanie.                                                        | dr nauk chemicznych                           |

W 2014r. w ramach przyznanej dotacji celowej w wys. 100 490 zł realizowane były następujące badania naukowe i prace służące rozwojowi młodych naukowców i uczestników studiów doktoranckich:

1. Supramolekularne polilaktydy stabilizowane ugrupowaniami typu charge-transfer.
2. Wpływ zawartości składnika tereftalanowego na krystalizację kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych.
3. Nanocząstki z pochodnych poli(tlenku etylenu) z podstawnikami zawierającymi grupy aminowe.
4. Teoretyczne badania mechanizmu hydrolizy dimetylodietoksylanu jako modelowej reakcji substytucji nukleofilowej na atomie krzemu.
5. Analiza oddziaływania striatyny z mikrotubulami oraz z białkami towarzyszącymi mikrotubulom w komórkach HEK293T.
6. Synteza amido(tio)fosforanowych pochodnych rybawiryny.
7. Polimeryzacja cyklicznych estrów wobec dipirydamolu.
8. Stereoselektywna synteza obu enancjomerów acetonidu 4,5-dihydroksy-3-[(dimetoksyfosforylo)metylo]cyklopent-2-enonu.
9. Badania nad syntezą 2-hydroksymetylofenylosfin w formie racemicznej i enancjomerycznie wzbogaconej
10. Polimeryzacja L,L-laktydu katalizowana zasadą organiczną DBU: wpływ racemizacji na mikrostrukturę powstającego poliestru.
11. Stereoselekcja addycji fosforanów dialkilowych do *N*-alkilideno-*t*-butylosulfamidów w obecności katalizatorów przeniesienia fazowego i wybranych cieczy jonowych.
12. Otrzymywanie mikrokapsuł silseskwioksanowych o zróżnicowanej porowatości ściany krzemionkowej.
13. Otrzymywanie i zbadanie własności optycznych uporządkowanych układów mikrosfer polimerowych kotwiczonych w hydrożelach
14. Badanie zjawiska samooorganizacji molekularnej układów amfifilowych o szkielecie peptydowym.

### Działalność dydaktyczna

Studium Doktoranckie CBMiM PAN wg stanu na 31 grudnia 2014 r. liczyło **33** osoby. W 2014 r. przyjęto **7** nowych uczestników. Wykłady w ramach Studium prowadziło 17 pracowników.

Kilku pracowników Centrum prowadziło wykłady monograficzne w wyższych uczelniach.

30 studentów łódzkich wyższych uczelni (w tym trzech zagranicznych) odbywało praktyki wakacyjne lub staże w laboratoriach CBMM. Pod kierunkiem pracowników naukowych z CBMiM przygotowano 14 prac magisterskich.

### 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 2014 r. wykonano ok 26 800 analiz /widm/ NMR dla potrzeb pracowników CBMiM (w tym ok. 2 000 zleceń zewnętrznych) oraz ok 1 500 widm masowych.

### Pracownia Mikroanalizy

Pracownia Mikroanalizy wykonała w 2014 r. ok. 2 950 analizy próbek (1 600 dla badaczy CBMiM oraz 1 350 na podstawie zleceń zewnętrznych).

### Biblioteka

W 2014 zakupiono 12 książek. Biblioteka dysponuje księgozbiorem liczącym 6 096 pozycji. Bibliotekę odwiedziło ok. 500 osób, w tym ok. 120 spoza Centrum. W bieżącej prenumeracie drukowanej było 16 tytułów czasopism krajowych i zagranicznych, zbiór czasopism liczy 10 983 woluminów; zbiory specjalne to 345 woluminów. Wykonano 5 992 stron kopii publikacji naukowych dla pracowników CBMiM PAN; na zewnątrz udostępniono 1 892 stron publikacji naukowych. Oprócz tradycyjnych czasopism użytkownicy w Centrum oraz w Bibliotece mają dostęp on-line do wielu czasopism poprzez bazy danych różnych wydawców:

1. American Chemical Society (pełna kolekcja wraz z zasobami archiwalnymi)

2. Royal Society of Chemistry (pełna kolekcja z zasobami archiwalnymi + kolekcja książek)
3. Science Direct (Elsevier) - od roku 1995
4. Springer (pełna kolekcja z numerami archiwalnymi + kolekcja książek)
5. Wiley - Blackwell (pełna kolekcja od 1997 roku)
6. Dostęp on-line do czasopism Nature i Science
7. Chemical Abstracts (CAS) od 1907 roku na platformie SciFinder
8. Baza abstraktowo-bibliometryczna Web of Knowledge (WoK - od roku 1945; dawniej Science Citation Index Expanded) zawierająca Journal Citation Report (JCR) od roku 2007
9. EBSCO (12 baz, w tym 7 baz pełnotekstowych)
10. SCOPUS (baza abstraktów i cytowań)

## **Centrum Zaawansowanych Technologii**

CBMM bierze udział w pracach łódzkiego Centrum Zaawansowanych Technologii „*BioTechMed*”, które jest kierowane przez Politechnikę Łódzką.

Uczestniczą w nim m.in. zespoły naukowe CBMiM pod kierunkiem: prof. M. Mikołajczyka, prof. A. Gałęskiego, prof. S. Słomkowskiego, prof. B. Nawrot, prof. M.J. Potrzebowskiego.

## **Nagrody i wyróżnienia pracowników Centrum:**

### **Prof. dr hab. Stanisław Penczek**

Medal pamiątkowy wręczony na Sesji Okolicznościowej 57. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 2014.

### **Dr Artur Różański**

- stypendium dla wybitnego młodego naukowca w ramach IX edycji konkursu organizowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 2014

### **Mgr Bartłomiej Gostyński**

- dyplom za twórczy udział w promowaniu nauki, techniki i sztuki wśród młodzieży w ramach Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki od Rektora PŁ w imieniu Komitetu Organizacyjnego

### **Mgr Przemysław Sowiński**

- nagroda za najlepszy poster: P. Sowiński, E. Piorkowska, J.-M. Haudin, S.A.E. Boyer  
*Zarodkowanie wysokocisnieniowej formy gamma izotaktycznego polipropylenu w warunkach nieizotermicznych*. 57 Zjazd PTChem i SITPChem, Częstochowa, 2014.

### **Mgr Tomasz Pawlak:**

- laureat rocznego stypendium dla młodych badaczy wyróżniających się znaczącymi osiągnięciami naukowymi, w ramach 22-giej edycji programu START. Konkurs ogłoszony przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej.  
- wyróżnienie za komunikat pt. „Chain Diffusion in PLA Crystals as Detected by Solid-State NMR”, wygłoszony na międzynarodowej konferencji „VIIIth Symposium – Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences”, zorganizowanej przez Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie.

### **Mgr Ewa Skorupska:**

- laureatka programu stypendialnego dla doktorantów woj. łódzkiego „Nauka drogą do biznesu” za projekt pt. „Zastosowania spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach enkapsulacji leków w mezoporowatych nanokrzemionkach”. Stypendium współfinansowane jest ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.  
- nagroda za najlepszy komunikat ustny pt. „Opracowanie metodologii badań niesteroidowych leków przeciwzapalnych umieszczonych w matrycy krzemowej z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym” wygłoszony na Warsztatach Przedsiębiorczości Akademickiej w Uniejowie.  
- dyplom za twórczy udział w promowaniu nauki, techniki i sztuki wśród młodzieży w ramach Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki od Rektora PŁ w imieniu Komitetu Organizacyjnego

**SPRAWOZDANIE  
Z DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ**

## Ważniejsze osiągnięcia działalności statutowej w 2014 roku

Opracowano wysoce stereoselektywną metodę utleniania badanych enolofosforanów do odpowiednich  $\alpha$ -hydroksyketonów stosując tlenek osmu jako utleniacz i katalityczne ilości chiralnego ligandu (DHQD)<sub>2</sub>-PHAL.

Otrzymano viologenowe dendrymery fosforowe oraz ich kompleksy z ATP (adenozyno trójfosforanem).

Opracowano nowe metody syntezy dendrymerów polianionowych posiadających na powierzchni wolne grupy fosfonianowe.

Opracowanie metody syntezy obu enancjomerów acetonidu 4,5-dihydroksy-3-formylocyklopent-2-enonu

Synteza enancjomerycznie czystego R-(+)-5,7-OMe eucomolu, związku z rodziny *Eucomis bicolor* Bak. (*Liliaceae*).

Stwierdzono, że optycznie czynne jodki *N,N,N*-trimetylo-*N*-[(2-alkilo(arylo)sulfonylo-2-fenilo-1-metylo)etylo]amoniowe w obecności żelu krzemionkowego ulegają reakcji eliminacji dwucząsteczkowej z wydzielaniem trimetyloaminy dostarczając odpowiednich winylosulfony.

Osiągnięcie wysokiej stereoselektywności reakcji enzymatycznej hydrolizy sulfotlenków aryloowo acetoksymetylowych w warunkach kinetycznego rozdziału i określenie absolutnych konfiguracji produktów

Opracowano oryginalną metodę syntezy nowej klasy związków o-bromoacetaldehydów i stwierdzono, że jeden z przedstawicieli tych połączeń posiada ponad 40-krotnie większą fotostabilność niż najtrwalsze znane związki podobnej klasy.

Opracowano wysoko enancjoselektywną metodę syntezy cyklopropylowych fosfonianów z wykorzystaniem terpenylowych ylidów sulfoniowych i selenoniowych.

We wcześniejszych badaniach stwierdzono że podczas otwarcia pierścienia w 5'-O-(2-tio-1,3,2-oksatiafosfolanie)-3'-O-kamfanoilo-tymidyny jonami pirofosforanowymi ma miejsce nie obserwowana wcześniej P-epimeryzacja. Przeprowadzono szereg reakcji otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego za pomocą anionu pirofosforanowego i metylenobisfosfonowego w monomerach 3'-OTP i 5'-OTP, w których stosunek P-diastereoizomerów był ściśle określony. Wykazano, że procesowi otwarcia pierścienia OTP zachodzącemu według dotychczas akceptowanego mechanizmu (stereoretencja) towarzyszy mechanizm wewnątrzcząsteczkowej wymiany ligand-ligand w nienaładowanym stanie przejściowym, prowadzący do epimeryzacji.

Dokończono badania nad syntezą chimerycznych oligonukleotydów fosforanowo-tiofosforanowych (zawierających w swej cząsteczce wszystkie kanoniczne nukleozasady jak i stereozdefiniowane internukleotydowe wiązania tiofosforanowe) wykorzystującą na poszczególnych etapach kondensacji metodę amidofosforynową lub oksatiafosfolanową. Zoptymalizowano warunki utleniania wiązania PIII do PV za pomocą pochodnej nadtlentosililowej, co pozwoliło na otrzymanie PO/PS-oligonukleotydów.

We współpracy z dr. X. Yangiem (AM Biotech, Teksas) zbadano właściwości biologiczne (efekty wyciszania ekspresji genów, cytotoksyczność) i fizykochemiczne (właściwości termodynamiczne i spektralne) nowych modyfikowanych cząsteczek siRNA. Wykonano pomiary temperatur mięknienia siedmiu modyfikowanych dupleksów siRNA oraz określono ich zdolność do wyciszania genu docelowego BACE1.

Wykonano badania mające na celu określenie roli białek z rodziny striatyn w biologii komórki. Wykazano, że obniżenie poziomu ekspresji trzech genów z rodziny striatyn prowadzi do spowolnienia tempa metabolizmu komórek HEK293T, zatrzymania części komórek w fazie G1 cyklu komórkowego i zahamowanie apoptozy.

Określono geometrie różnych klatek wodorosilseskwioksanowych T6-T12: pustych oraz z zamkniętym wewnątrz jonem (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>) w fazie gazowej i w wodzie oraz określono energie enkapsulacji jonów wewnątrz klatek.

Zbadano teoretycznie statystykę mikrostruktury kopolimerów gradientowych oraz zjawisko zwężania rozkładu mas molowych polimerów otrzymywanych w nanoreaktorach.

Stworzono program komputerowy do modelowania metodą Monte Carlo kopolimeryzacji odwracalnej przebiegającej z wymianą segmentalną i cyklizacją.

Otrzymanie jonowych odwracalnych żeli w reakcji kwasu fosforowego z glicerolem i poliglicerolem.

Wykazano, że mieszanina polilaktydów, zawierających w łańcuchu głównym dwa różne ugrupowania donorowe i akceptorowe ulega spontanicznej samoorganizacji.

Otrzymanie, po raz pierwszy, polibutyrolaktonu funkcjonalizowanego wiązaniami wielokrotnymi.

Opracowano metodę syntezy mikrosfer polisiloksanowych zawierających grupy C-imidazolowe.

Opracowano metodę syntezy liniowych aminosiloksanów i ich pochodnych. Zbadano właściwości biobójcze drugorzędowych aminosiloksanów

Zbadano reakcje przyłączania glukozaminy do pochodnymi silseskwioksanów z ugrupowaniami karboksylowymi.

Po raz pierwszy, metodą zdalnej plazmy wodorowej, otrzymano z dietoksymetylowodorosilanu (DEMS) uwodornione krzemotlenowęglowe warstwy CVD. Właściwości warstw wytworzonych w szerokim zakresie temperatur (30-400 °C) zmieniają się w zakresie od specyficznych dla polimerom po charakterystyczne dla materiałów ceramicznych.

Zbadano wpływ modyfikacji powierzchni krzemionki grupami aminowymi na właściwości nanokompozytów PP-krzemionka.

Wykazano, że w wielowarstwowych filmach PVDF o nanometrowej grubości tworzy się silna orientacja polarnych kryształów gamma.

Metodami TOA (analiza termooptyczna) i mikroskopii sił atomowych (AFM) zbadano przejścia fazowe wybranych materiałów polimerowych i organicznych pod wpływem zmian temperatury.

Wykazano, że zmniejszenie liczby splątń makrocząsteczek w polipropylenie izotaktycznym skutkuje przyspieszeniem krystalizacji pod wpływem odkształceń ścinających.

Wykazano, że obecność nanonapełniaczy, takich jak montmorylonit i nanorurki węglowe, przyspiesza krystalizację izotaktycznego polipropylenu pod wysokim ciśnieniem w rombowej formie gamma.

Efektywnie wykorzystano techniki HR-MAS NMR do badań procesów samoorganizacji układów fosfolipidowych w obecności związków biologicznie aktywnych i w analizie substancji immobilizowanych na powierzchni lub wewnątrz mezoporowatych krzemionek.

Wykorzystano eksperyment CODEX, wg. naszej wiedzy po raz pierwszy, do pomiaru jąder krzemu ( $^{29}\text{Si}$ ), w celu zdefiniowania wolnych ruchów molekularnych w usieciowanych cząsteczkach silseskwioksanów.

Określono relację pomiędzy morfologią próbek polilaktydu a dynamiką molekularną, w szczególności dyfuzją helis polimeru pomiędzy częścią krystaliczną i amorficzną układu.

# Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Heteroorganicznej

## 1. Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji

### 1.1. Synteza optycznie czynnych *cis*-1,2-aminoalkoholi - substratów w syntezie bisoksazolin.

**Cel badania:** Opracowanie stereoselektywnej metody syntezy optycznie czynnych 1,2-aminoalkoholi, pochodnych fenantrenu i  $\alpha$ -metyloindanonu, w oparciu o odpowiednie enolofosforany. Badanie wpływu podstawników przy atomie fosforu w enolofosforanie na stereoselektywność reakcji.

**Opis realizowanych prac:** Syntetyzowano nowe enolofosforany, pochodne fenantrenu i  $\alpha$ -metyloindanonu z różnymi podstawnikami, zarówno alkoksylowymi jak i aryloksylowymi przy atomie fosforu. Prowadzono reakcje utleniania otrzymanych związków stosując różne odczynniki utleniające, w różnych warunkach.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Opracowano wysoce stereoselektywną metodę utleniania badanych enolofosforanów do odpowiednich  $\alpha$ -hydroksyketonów stosując tlenek osmu jako utleniacz i katalityczne ilości chiralnego ligandu (DHQD)<sub>2</sub>-PHAL.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Optycznie czynne  $\alpha$ -hydroksyketony zostaną przekształcone w odpowiednie 1,2-aminoalkohole.

### 1.2. 3,3'-2-[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-hydroxy]propylo-2,2'-dimetoksymetylo-1,1'-binaftyl i jego pochodne jako chiralne substancje pomocnicze.

**Cel badania:** Otrzymanie enancjomerycznie czystych tytułowych pochodnych BINOLU-u i ich wykorzystanie jako chiralnych substancji pomocniczych w syntezie asymetrycznej i jako chiralnych odczynników solwujących (CSA) w spektroskopii NMR.

#### Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:

Dla enancjomerycznie czystego 3,3'-2-[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-hydroxy]propylo-2,2'-dimetoksymetylo-1,1'-binaftylu zmodyfikowano metodę odblokowania funkcji hydroksylowej zabezpieczonej grupą metoksymetylową (OMOM-em).

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji i zgłoszenia patentowego.

### 1.3. Reakcje wybranych nisko- i wysokokoordynacyjnych związków heteroorganicznych pod wysokimi ciśnieniami

**Cel badania:** Określenie wpływu wysokich ciśnień na przebieg i stereochemiczne efekty wybranych reakcji nisko- i wysokokoordynacyjnych związków heteroorganicznych.

#### Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:

Przeprowadzono wstępne eksperymenty nad „alkoholizą” sulfonamidów. Stwierdzono, że w reakcjach przeprowadzonych w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem od 5 do 10 kbar tworzą się estry odpowiednich kwasów sulfonowych, jednak wydajności chemiczne i stereoselektywności zbadanych przemian są niskie.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji i zgłoszenia patentowego.

### 1.4. Badanie nad asymetryczną syntezą nowych diastereomerycznych estrów sulfonowych

**Cel badania:** Otrzymanie nowych diastereomerycznych estrów sulfonowych jako substratów w syntezie innych enancjomerycznych pochodnych sulfonowych oraz nowych chiralnych cieczy jonowych.

#### Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:

Opracowana została metoda syntezy diastereomerycznie czystych sulfonów *n*-alkilowo(arylowo)-1-fenylo-2-*N,N*-dimetyloaminopropylowych. Synteza tych  $\beta$ -aminosulfonów oparta jest na reakcji

przegrupowania estrów sulfinowych (-)-(1*R*,2*S*)-*N*-metylofedryny, zarówno w formie pojedynczego diastereoizomeru jak i mieszaniny diastereoizomerów, indukowanego żelom krzemionkowym. (stosowanym do chromatografii preparatywnej). Diastereomeryczne  $\beta$ -aminosulfony wykorzystano do syntezy czwartorzędowych soli amoniowych w reakcjach alkilowania za pomocą odpowiednich halogenków alkilowych. W wyniku reakcji wymiany anionowej z bis(trifluorometylosulfonyl)imidkiem litu oraz tetrafluoroboranem sodu otrzymano serie odpowiednich soli amoniowych z przeciwjonami. Te sole, które spełniają kryteria właściwe cieczom jonowym będą wykorzystane jako chiralne media reakcyjne lub chiralne dodatki w reakcjach syntezy asymetrycznej przykładowo w enancjo- i diastereoselektywnej addycji fosforynów dialkilowych do zasad Schiffa.

Stwierdzono, że optycznie czynne jodki *N,N,N*-trimetylo-*N*-[(2-alkilo(arylo)sulfonylo-2-fenilo-1-metylo)etylo]amoniowe w obecności żelu krzemionkowego ulegają reakcji eliminacji dwucząsteczkowej z wydzieleniem trimetyloaminy dostarczając odpowiednich winylosulfonów. Reakcje te zachodzą wysoce stereoselektywnie z utworzeniem w przewodzie olefin w formie izomerów (*E*). W oparciu o reakcje eliminacji otrzymano został (*E*)-1-dodecylosulfonylo-1-fenilo-prop-1-en oraz (*E*)-1-heksadecylosulfonylo-1-fenilo-prop-1-en, których izomerie geometryczne ustalono za pomocą technik spektroskopii dwuwymiarowej, a także w ostatnim przypadku na podstawie struktury rentgenograficznej.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji.

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

### 2.1. Synteza nowych chiralnych bloków cyklopentenonowych

**Cel badania:** Opracowanie metody syntezy obu enancjomerów acetonidu 4,5-dihydroksy-3-formylocyklopent-2-enonu.

**Opis realizowanych prac:** W wyniku acetalizacji wyjściowego kwasu *meso*-winowego, przy użyciu 2,2-dimetoksypropanu, a następnie reakcji powstałego 2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4,5-dikarboksylanu dimetylu z litopochodną metylofosfonianu dimetylu otrzymano racemiczny acetonid 4,5-dihydroksy-3-[(dimetoksyfosforylo)metylo]-cyklopent-2-enonu. W kolejnym etapie związek ten w reakcji HWE przekształcono, z użyciem (+)-(*R*)-2,2-dimetylo-1,3-dioksolano-4-karbaldehydu, w mieszaninę diastereomerycznych dienonów. Po ich rozdzieleniu na drodze chromatografii kolumnowej, a następnie selektywnej ozonolizie otrzymano oba enancjomery acetonidu 4,5-dihydroksy-3-formylocyklopent-2-enonu.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Absolutną konfigurację otrzymanych enancjomerów określono w oparciu o porównanie ich skręcalności właściwej i widm CD z wynikami uzyskanymi z obliczeń teoretycznych oraz na podstawie analizy rentgenograficznej odpowiedniego fenylhydrazonu.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wykorzystanie uzyskanych wyników: publikacja w *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 807-816.

### 2.2. Indukcja asymetryczna w reakcjach addycji anionów fosforynów do chiralnej *N*-(*p*-toluenosulfinylo)benzaldiminy i *N*-(*p*-tililosulfinylo)-ferrocenamaldiminy

**Cel badania:** Zbadanie indukcji asymetrycznej w reakcjach addycji anionów fosforynów do chiralnej *N*-(*p*-toluenosulfinylo)benzaldiminy lub *N*-(*p*-tililosulfinylo)-ferrocenamaldiminy jako procedury prowadzącej do enancjomerycznych kwasów  $\alpha$ -aminofosfonowych o wysokich nadmiarach enancjomerycznych

#### Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:

Przeprowadzono reakcje addycji anionów fosforynów i anionów metanofosfonianów dialkilowych do chiralnej *N*-(*p*-tililosulfinylo)-ferrocenamaldiminy uzyskując odpowiednie addukty z nadmiarami diastereomerycznymi w stosunku od 2,3-1 do 6-1. W przypadku  $\alpha$ -adduktów wydzielono pojedyncze diastereoizomery jednakże próby ich przekształcenia w wolne kwasy  $\alpha$ -aminofosfonowe kończyły się niepowodzeniem ze względu na nietrwałość tych kwasów. W przypadku  $\beta$ -adduktów nie udało się wydzielić pojedynczych diastereoadduktów. Przeprowadzono reakcje addycji anionów kwasu difenylofosfinowego i litowej pochodnej boranowego kompleksu difenylofosfiny do *N*-(*p*-tililosulfinylo)-benzaldiminy. Addycja anionów kwasu difenylofosfinowego dawała mieszaninę diastereoizomerów w stosunku 1,3-1, jednakże próby wydzielienia diastereoizomeru powstającego w przewodzie zakończyła się niepowodzeniem. W reakcji addycji litowej pochodnej boranowego kompleksu difenylofosfiny do *N*-(*p*-tililosulfinylo)-benzaldiminy wydzielono, co prawda, czysty produkt reakcji, jednakże jego hydroliza

przewiodła do otrzymania kwasu difenylfosfinowego, a nie oczekiwanego izomeru odpowiedniego  $\alpha$ -aminofosfitotlenku.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji

### **2.3. Synteza racemicznych i chiralnych bi- i tricyklicznych nienasyconych laktonów**

**Cel badania:** Opracowanie prostych syntez tytułowych związków, które będą testowane jako związki biologicznie czynne.

#### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Rozszerzono prace związane z syntezą bicyklicznych nienasyconych laktonów. Do badań użyto cykloheksanony podstawione grupami alkilowymi oraz grupą fenylową. Badano warunki poszczególnych reakcji w celu optymalizacji całego procesu. Przeprowadzono cykl reakcji: (epoksydacja, hydroliza), w których wyniku otrzymano diastereomeryczne hydroksyketony. Następnie przekształcono te związki w estry kwasu fosfonowego, które zastosowano do syntezy bicyklicznych laktonów. Powyższy cykl reakcji przeprowadzono również w wersji asymetrycznej. Otrzymano optycznie czynne związki: jeden diastereomer epoksydu i jeden diastereomer 2-hydroksy-4-fenylcykloheksanonu oraz estru kwasu fosfonooctowego. Dalsze badania są w realizacji.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji.

### **2.4. Synteza enancjomerycznie czystego (R)-(+)-5,7-OMe eucomolu**

**Cel badania:** Opracowanie syntezy enancjomerycznie wzbogaconego 5,7-OMe eucomolu.

#### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Opracowano syntezę enancjomerycznie wzbogaconych eucomoli, w oparciu o enancjoselektywne utlenianie enolofosforanów, otrzymanych w wyniku fosforylacji dihydroeucominu (zsyntetyzowanego poprzednio). Reakcje asymetrycznego utleniania (dietoksy)-enolofosforanu dihydroeucominu, przy udziale zmodyfikowanego odczynnika Sharplessa [(DHQD)<sub>2</sub> PHAL – chiralny katalizator, czterotlenek osmu – utleniacz] prowadziły do powstania optycznie czystych eucomoli z dobrą wydajnością, ~65%, ale z bardzo niską enancjoselektywnością S (-) (15-18 % ee). Zmiana podstawników w ugrupowaniu fosforylowym, z grup etoksylowych na fenoksylowe, nie tylko umożliwiła otrzymanie jednego enancjomeru eucomolu R-(+) > 99% ee, wydajność ~55%, ale także wpłynęła na zmianę stereoselektywności facjalnej.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji.

### **2.5. Przegrupowanie gamma-sila-Pummerera**

**Cel badania:** Potwierdzenie mechanizmu przegrupowania gamma-sila-Pummerera.

#### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

2-sulfinylo-3-metylosililocykloalk-2-enony ulegają przegrupowaniu gamma-sila-Pummerera z utworzeniem odpowiednich 3-metylopodstawionych cykloalk-2-enonów. W celu określenia wpływu grupy karbonylowej na przebieg i mechanizm reakcji dokonano syntezy substratu o odwróconej kolejności podstawników – 2-sililocyklopent-2-enonu. Przeprowadzono również syntezę akceptorów Michaela, pozbawionych wybranych elementów strukturalnych właściwych dla 2-sulfinylo-3-metylosililocykloalk-2-enonów (brak pierścienia, grupy karbonylowej lub obu jednocześnie). Zbadana zostanie reaktywność otrzymanych substratów pod kątem przegrupowania gamma-sila-Pummerera.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Utworzony substrat zostanie wykorzystany do syntezy adduktu (2-sililo-3-metylosulfinocyklopent-2-enonu), w reakcji Michaela 2-sililocyklopent-2-enonu z pochodną litową odpowiedniego metylosulfotlenku. Reaktywność powstałego adduktu zostanie zbadana. Publikacja: Mikina, M.; Mikołajczyk, M. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 3954-3956

### **2.6. Synteza obu enancjomerów prostanoidu delta<sup>7</sup>-PGA<sub>1</sub>.**

**Cel badania:** Celem badania jest synteza obu enancjomerów analogu prostaglandyn delta<sup>7</sup>-PGA<sub>1</sub> w celu określenia ich właściwości przeciwnowotworowych i przeciwwirusowych.

**Opis realizowanych prac:** Kluczowym substratem w syntezie obu enancjomerów  $\delta^7$ -PGA<sub>1</sub> jest odpowiednia sól fosfoniowa. W celu osiągnięcia zamierzonego rezultatu epichlorohydrynę poddano reakcji z bromkiem butylomagnezowym. Powstałą chlorohydrynę przekształcono w odpowiedni jodek. Powstały jodek w reakcji z trifenylofosfiną utworzył oczekiwany jodek fosfoniowy.

**Opis najważniejszych osiągnięć i wykorzystanie uzyskanych wyników:**

Uzyskanie kluczowych substratów otworzyło drogę do syntezy obu enancjomerów  $\delta^7$ -PGA<sub>1</sub> i stworzyło możliwość przebadania ich właściwości biologicznych.

## **2.7. Badanie ekofitotoksyczności cieczy jonowych**

**Cel badania:** Synteza i zbadanie wpływu różnych anionów na toksyczność imidazoliowych cieczy jonowych w stosunku do jednoliściennych i dwuliściennych roślin wyższych wg standardu ISO Standard 11269-2:1995 oraz OECD/OCDE Guide 208/2006.

**Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Stopień toksyczności cieczy jonowych o wspólnym imidazoliowym kationie zależała od zastosowanego stężenia. Rzodkiew pospolita wykazywała większą tolerancję na toksyczne cieczy jonowe niż jęczmień jary. Rodzaj anionu okazał się kluczowy dla toksyczności wobec rzodkiewki pospolitej.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Publikacja: The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids, R.Biczak, B.Pawłowska, P.Bałczewski, P.Rychter, *J. Hazardous Materials*, **2014**, 274, 181-190

## **2.8. Synteza dendrymerów polianionowych**

**Cel badania:** Opracowanie metody syntezy dendrymerów polianionowych posiadających na powierzchni wolne grupy fosfonianowe.

**Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Opracowano dwie, alternatywne strategie syntezy dendrymerów polianionowych. Pierwsza z nich wykorzystuje jako kluczowy, monomer typu AB<sub>2</sub> zawierający zablokowane ugrupowanie fosfonianowe-ester metylowy kwasu 3,5-bis[(dimetoksyfosforylo)metylo] benzoowego. Druga opiera się na możliwości wprowadzenia funkcji fosfonianowych do odpowiednich dendrymerów – prekursorów, w reakcjach typu Arbuzowa zachodzących na powierzchni dendrymeru.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Polianionowe dendrymery ze względu na polianionową powierzchnię mogą być skutecznymi preparatami przeciwwirusowymi. Oprócz tego, w/w makrocząsteczki mogą być wykorzystane jako funkcjonalizowane powłoki do wytwarzania nanocząstek z tlenkami metali, w szczególności z superparamagnetycznym tlenkiem żelaza do diagnostycznego obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (MRI).

## **2.9. Synteza viologenowych dendrymerów fosforowych oraz ich kompleksów z ATP (adenozyno trójfosforanem). (M. Zabłocka)**

**Cel badania:** Badanie toksyczności otrzymanych połączeń na liniach komórkowych.

**Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Podjęte zostały wstępne badania dotyczące otrzymania anionowych dendrymerów fosforowych poprzez umieszczenie cząsteczek fosfin (PTA, fosfiny tiazolowe) na zewnętrznej powłoce dendrymerów.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Publikacja: "PAMAM, phosphorus and viologen- phosphos dendrimers prevent rotenone-induced cell damage", K. Milowska, A. Szwed, M. Zabłocka, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, S. Mignani, T. Gabrylak, M. Bryszewska, *International Journal of Pharmaceutics*, **2014**, 474, 42-49.

### **2.10. Metody otrzymywania diastereomerycznie i enancjomerycznie czystych cyklopropylowych fosfonianów.**

**Cel badania:** Badania asymetrycznego cyklopropanowania winylowych fosfonianów z użyciem optycznie czynnych soli sulfoniowych i selenoniowych otrzymanych z (-) mentolu i (+)-limonenu.

**Opis realizowanych prac:** Najwyższą enancjoselektywność cyklopropanowania (99:1) uzyskano podczas transferu grupy octanowej do fosforyloakrylanu etylu z użyciem pochodnej izotiocineolu. Konfigurację absolutną otrzymanych cyklopropanów ustalono przez porównanie z pochodnymi toliłowymi, otrzymanymi w naszym laboratorium na innej drodze. (współpraca z Instytutem Chemii Organicznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu).

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Opracowano wysoko enancjoselektywną metodę syntezy cyklopropylowych fosfonianów z wykorzystaniem terpenylowych ylidów sulfoniowych i selenoniowych.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Asymmetric synthesis of cyclopropyl phosphonates using chiral terpenyl sulfonium and selenonium ylides, W. H. Midura, J. Ścianowski, A. Banach, A. Zając, *Tetrahedron Asymmetry* **2014**, 25, 1488-1493

## **3. Nowe połączenia heterometaloorganiczne: badania struktury, reaktywności i zastosowanie**

### **3.1. Badania nad wykorzystaniem funkcjonalizowanych cyklopropanów jako ligandów w kompleksach z metalami.**

**Cel badania:** Funkcjonalizacja sulfotlenku 2,3-dikarbometoksycyklopropylowego otrzymanego w wyniku asymetrycznego cyklopropanowania fumaranu dimetylu lub maleinianu dimetylu przy użyciu ylidu (S)-*p*-tolilosufinylometylo dimetylosulfoniowego.

**Opis realizowanych prac:** Zdecydowano dokonać konwersji obu grup karboestrowych w odpowiednie podstawniki metyloaminowe i metylofosfinowe. Opracowano warunki redukcji do odpowiedniego diolu i podjęto badania podstawienia grup, lub grupy hydroksylowej na grupę aminową, lub fosfinową.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Opracowano warunki planowanych przemian na związku modelowym.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Po otrzymaniu właściwych amin, diamin, fosfin i difosfin, związki zostaną poddane próbom tworzenia kompleksów z metalami przejściowymi.

## **4. Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych**

### **4.1. Synteza dwu- i trójzębnych ligandów fosforoorganicznych.**

**Cel badania:** Celem było zsyntetyzowanie odpowiednich ligandów zawierających ugrupowanie fosfinowe, fosfinotlenkowe, fosfinosiarczkowe i fosfinoboranowe.

#### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Hydroksymetylofenylo(fenylo)metylofosfinę otrzymano w wyniku redukcji fenylosilanem odpowiedniego tlenku fosfiny. Fosfinę tę przekształcono w P-boranową pochodną. Oba te związki zastosowano jako substraty w reakcji enzymatycznego (CAL-B) acetylowania octanem winylu w warunkach kinetycznego rozdziału, uzyskując enancjomerycznie wzbogacone substraty i produkty o nieoznaczonym dotychczas nadmiarze enancjomerycznym. Zsyntetyzowano: siarczek bis(2-hydroksymetylofenylo)fenylofosfiny i siarczek bis(2-hydroksymetylofenylo)-metylofosfiny i przeprowadzono reakcje ich enzymatycznej desymetryzacji na drodze acetylowania octanem winylu w obecności różnych enzymów hydrolitycznych. W najlepszym przypadku uzyskano produkty, monoacetylowe pochodne, z wydajnością 80% i o nadmiarze enancjomerycznym 68%. Nie udało się zsyntetyzować odpowiednich pochodnych P-boranowych, przy użyciu otrzymanych w ubiegłym roku odpowiednich fosfin. Przeprowadzono reakcję enzymatycznej desymetryzacji prochiralnego tlenku bis(2-hydroksymetylofenylo)fenylofosfiny uzyskując odpowiednią acetylową pochodną. W wyniku jej mesylowania, a następnie reakcji z (S)-(-)- $\alpha$ -fenyloetyloaminą i jej enancjomerem (R)-(+)- $\alpha$ -fenyloetyloaminą otrzymano odpowiednie aminowe pochodne.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Uzyskane enancjomerycznie wzbogacone związki zostaną zastosowane jako substraty w syntezie odpowiednich ligandów i katalizatorów chiralnych.

#### **4.2. Synteza enancjomerycznie wzbogaconych sulfotlenków acetoksymetylowych**

**Cel badania:** Sprawdzenie możliwości zastosowania enzymów hydrolitycznych w hydrolizie sulfotlenków acetoksymetylowych w warunkach kinetycznego rozdziału.

**Opis realizowanych prac:** Zbadano reakcję kinetycznego rozdziału dwóch sulfotlenków: acetoksymetylo-fenylowego i acetoksymetylo-*p*-tolilowego na drodze hydrolizy przy użyciu szeregu enzymów hydrolitycznych, zarówno w buforach jak i w rozpuszczalnikach organicznych bez dodatku wody (wykorzystując jedynie wodę konstytucyjnie związaną z enzymami).

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Uzyskano oczekiwane związki z wydajnościami do 50 % i o enancjomerycznych nadmiarach do 98%. Określono ich absolutną konfigurację za pomocą korelacji chemicznej i widm CD.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Publikacja: M. Kwiatkowska, I. Janicki, P. Kiełbasiński, „Enzyme-promoted kinetic resolution of acetoxymethyl sulfoxides” w trakcie recenzji w *J. Mol. Catal. B – Enzym.*

#### **4.3. Chemoenzymatyczna synteza fosfoeriaminy**

**Cel badania:** Chemoenzymatyczna synteza fosfoeriaminy.

**Opis realizowanych prac:** Izolacja optycznie czynnej fosfoeriaminy.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Kontynuowano prace nad chemoenzymatyczną syntezą fosfoeriaminy. Przeprowadzono reakcję kinetycznego, enzymatycznego rozdziału 3-dimetyloamino-2-amino-propanofosfonianu dietylowego w reakcji acylowania octanem etylu w obecności CALB, uzyskując odpowiednio chiralny acetamid 3-dimetyloamino-2-amino-propanofosfonianu dietylowego i 3-dimetyloamino-2-amino-propanofosfonian dietylowy. Ten ostatni poddano reakcji zabezpieczenia wolnej grupy aminowej i hydrolizie powstałej soli amoniowej do wolnej fosfoeriaminy. Produktem tej transformacji była fosfoeriamina jednakże w formie racemicznej.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przygotowanie publikacji.

#### **4.4. Próby krystalizacji i ustalenia budowy przestrzennej cząsteczki bisimidazoakrydonu**

**Cel badania:** Celem badania były krystalizacja i ustalenie budowy przestrzennej cząsteczki zsyntezowanego modelowego bisimidazoakrydonu metodą rentgenografii strukturalnej. Ustalenie budowy cząsteczki może przyczynić się do wyjaśnienia mechanizmu aktywności przeciwnowotworowej tej grupy związków, a także do poznania strukturalnych podstaw biologicznej aktywności bisimidazoakrydonów, polegającej na interkalacji tych związków z DNA.

**Opis realizowanych prac:** Modelowy związek będący pseudosymetryczną pochodną bisimidazoakrydonu, o nazwie roboczej WMC-84, zsyntezowany został przez p. dr. Marka W. Chołodego w Instytucie Badań nad Rakiem we Frederick, USA (National Cancer Institute at Frederick). Krystalizację i pomiar dyfrakcji tego związku wykonana została przez dr. hab. J. Błaszczyka w Instytucie Biochemii Technicznej Politechniki Łódzkiej.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Badania strukturalne (rozwiązanie i udokładnienie) struktury zostały wykonane i są zakończone.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Struktura jest gotowa do zdeponowania w bazie w Cambridge oraz do publikacji.

## 5. Nowe materiały do zastosowań w organicznej elektronice

### 5.1 Synteza policyklicznych, skondensowanych węglowodorów (hetero)aromatycznych zawierających podstawniki siarkoorganiczne.

**Opis realizowanych prac:** Opracowanie metody przekształcania diarylometanoli w odpowiednie sulfidy poprzez przejściowe, niestabilne bromki diarylometylowe.

**Opis najważniejszych osiągnięć:**

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Przeprowadzono syntezę policyklicznych, skondensowanych węglowodorów aromatycznych zawierających atom siarki w oparciu o modyfikację wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji typu Friedela-Craftsa.

## Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Bioorganicznej

## 6. Synteza P-modyfikowanych analogów nukleotydów i oligonukleotydów

### 6.1. P-epimeryzacja w reakcji otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego.

**Cel badania:** Wyjaśnienie mechanizmu epimeryzacji w reakcji otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego za pomocą anionu pirofosforanowego.

**Opis realizowanych prac:** Przeprowadzono szereg reakcji otwarcia pierścienia oksatiafosfolanowego za pomocą anionu pirofosforanowego i metylenobisfosfonowego w monomerach 3'-OTP i 5'-OTP, w których stosunek P-diastereoizomerów był ściśle określony, a skład mieszanin reakcyjnych (na różnym stopniu przereagowania) kontrolowano techniką  $^{31}\text{P}$  NMR.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wykazano, że procesowi otwarcia pierścienia OTP zachodzącemu według dotychczas akceptowanego mechanizmu (stereoretencja) towarzyszy mechanizm wewnątrzcząsteczkowej wymiany ligand-ligand w nienaładowanym stanie przejściowym, prowadzący do epimeryzacji.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki podsumowano w publikacji: "Unexpected Loss of Stereoselectivity in Ring-Opening Reaction of 2-Alkoxy-2-Thio-1,3,2-Oxathiaphospholanes With a Pyrophosphate Anion" Piotr Guga, Agnieszka Tomaszewska, *Chirality*, **2014**, DOI: 10.1002/chir.22398

### 6.2. Synteza chimerycznych fosforanowo-tiofosforanowych oligonukleotydów zawierających stereozdefiniowane wiązania tiofosforanowe

**Cel badania:** Kontynuacja badań nad syntezą chimerycznych oligonukleotydów fosforanowo-tiofosforanowych

**Opis realizowanych prac:** Optymalizowano warunki utleniania wiązania  $\text{P}^{\text{III}}$  do  $\text{P}^{\text{V}}$  za pomocą pochodnej nadtlenosililowej, co pozwoliło na otrzymanie PO/PS-oligonukleotydów zawierających w swej cząsteczce wszystkie kanoniczne nukleozasady jak i stereozdefiniowane internukleotydowe wiązania tiofosforanowe.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Zoptymalizowano warunki utleniania wiązania  $\text{P}^{\text{III}}$  do  $\text{P}^{\text{V}}$  za pomocą pochodnej nadtlenosililowej bez utraty atomu siarki z diestrowej funkcji tiofosforanowej.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki podsumowano w publikacji „Synthesis of PS/PO-chimeric oligonucleotides using mixed oxathiaphospholane and phosphoramidite chemistry” *Org. Biomol. Chem.* **13**, 269-276 (2015) DOI: 10.1039/c4ob01837k

### **6.3. Badania nad opracowaniem stereoselektywnej metody konwersji tiofosforanów dinukleozydowych w odpowiednie N-alkilo/arylo amidotiofosforany z wykorzystaniem alkoksylanów metali przejściowych jako katalizatorów przemiany.**

**Cel badania:** Opracowanie konwersji stereozdefiniowanych oligo(nukleozydotiofosforanów) w oligo(nukleozydo-O-alkilo-fosforany) oraz, niezależnie, w oligo(nukleozydo-N-alkilo(arylo)amido-fosforany).

**Opis realizowanych prac:** Założeniem metod syntezy było chemoselektywne S-alkilowanie internukleotydu funkcji tiofosforanowej i stereospecyficzne podstawienie na atomie fosforu poprzez wybraną aminę, z odejściem grupy S-alkilowej jako grupy opuszczającej. Należy podkreślić, iż zarówno z wcześniejszych doświadczeń Zakładu, jak i kilku doniesień literaturowych, znana była stereozależność termicznej trwałości mini-dupleksów tworzonych przez tak modyfikowane di- i trinukleotydy otrzymywane drogą rozdziału chromatograficznego mieszaniny diastereoizomerów.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Podjęte próby nie dały zadowalających wyników ani na etapie S-alkilowania dinukleozydo-tiofosforanów (konkurencyjne alkilowanie nukleozasad), ani też ich konwersji w odpowiednie O-alkilofosforany. Znany katalizator takich przemian, azotan srebra / pirydyna, jaki i inne sole srebrne (triflat srebra), jod w roztworze alkoholowym, DBU/LiCl, dawały oczekiwane produkty z niezadowalającymi wydajnościami, nie zachęcającymi do prowadzenia tych reakcji na dłuższych oligonukleotydach tiofosforanowych. Podobnie zniechęcające były wyniki prób konwersji tiofosforanów w pochodne amidofosforanowe (niskie wydajności oczekiwanych produktów). W świetle bieżących doniesień literaturowych o katalitycznym działaniu (tetra-izopropyl)tytanu na konwersję kwasów karboksylowych w pochodne obecnej w mieszaninie reakcyjnej aminy podjęto próby aplikacji tego katalizatora do syntezy amidofosforanów, jednak zakończyły się one niepowodzeniem. Nową obserwacją jest zidentyfikowane metodą spektrometrii masowej kompleksu dialkilofosforan-tytan.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Otrzymane wyniki nie mają wartości publikacyjnej, aczkolwiek zweryfikowały nasze hipotezy badawcze.

### **6.4. Synteza sulfinyloamidofosforanowych i sulfenyloamidofosforanowych pronukleotydów**

**Cel badania:** kontynuacja badań nad syntezą sulfinyloamidofosforanowych i sulfenyloamidofosforanowych pronukleotydów.

**Opis realizowanych prac:** Zsyntezowano znakowany izotopem tlenu  $^{18}\text{O}$  tert-butanosulfonamid, który następnie poddano reakcji oksatiafosfitylacji w wyniku czego otrzymano odpowiedni N-(2-okso-1,3,2-oksatiafosfolanylo) sulfenamid zawierający wiązanie  $\text{P}=\text{O}^{18}$ , utworzone w wyniku migracji atomu tlenu  $^{18}\text{O}$  od atomu siarki do atomu fosforu. Poddano go reakcji z odpowiednio blokowanymi nukleozydami o działaniu przeciwwirusowym i przeciwnowotworowym.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wyjaśniono mechanizm przegrupowania sufinamidów do sulfenamidów w procesie oksatiafosfitylacji.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Plakat na Zjeździe PTChem.

## **7. Analogi nukleotydów jako inhibitory enzymów**

### **7.1. Zbadanie aktywności enzymatycznych białek Hint1 i Fhit wobec nowych substratów.**

**Cel badania:** Celem zadania było wyznaczenie stałych kinetycznych  $K_m$  i  $k_{cat}$  dla procesu hydrolizy wiązania diestrowego w di-nukleozydowych substratach niemodyfikowanych, modyfikowanych atomem siarki na atomie fosforu wiązania internukleotydu oraz dla 3'-amidofosforanów dinukleozydowych.

**Opis realizowanych prac:** Wyznaczono stałą szybkości reakcji (metodą HPLC) katalizowanej za pomocą białek Hint1 i Fhit dla nowych substratów polifosforanów dinukleozydów. Zbadano również aktywność białka Fhit wobec nowych substratów – tiofosforanowych analogów  $\text{Ap}_3\text{A}$  i  $\text{Gp}_3\text{G}$ .

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Na podstawie przeprowadzonych badań kinetycznych stwierdzono, że dinukleozydopolifosforany zawierające na 5'-końcu grupę fosforanową ulegają hydrolizie znacznie szybciej niż związki bez tej grupy.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Poszerzenie wiedzy podstawowej na temat nowych właściwości białek Hint1 i Fhit, tj. odkrycie nowej aktywności enzymatycznej białek Hint1 i Fhit, poznanie mechanizmu ich działania i określenie sposobu wiązania nietypowych substratów w ich centrum aktywnym.

## **8. Oddziaływania analogów nukleotydów i oligonukleotydów z DNA, RNA, wybranymi białkami i syntetycznymi polimerami**

### **8.1. Wykrywanie rodników stresu oksydacyjnego z wykorzystaniem tzw. *molecular beacons*.**

**Cel badania:** Celem zadania było uzyskanie związków modelowych do wykrywania obecności wolnych rodników wodorotlenowych w systemie komórkowym i pozakomórkowym.

**Opis realizowanych prac:** Kontynuowano badania nad wytworzeniem testu do wykrywania rodników stresu oksydacyjnego z wykorzystaniem tzw. *molecular beacons* w oparciu o transformację 2-tiourydyny do nukleozydu pirymidynonu-4.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** W roku sprawozdawczym przeprowadzono badania termodynamiczne czterech modeli *molecular beacons* (oligomerów DNA o strukturze spinki wyznakowanych na 5'-końcu resztą fluoresceiny i na 3'-końcu resztą tzw. quencher). Wykazano, że w miarę wzrostu temperatury obserwuje się wzrost fluorescencji *molecular beacons* na skutek dysocjacji trzonów, zależny od długości trzonu. Zoptymalizowano proces desulfuracji S2dU w badanych modelach. Wykazano również, że miareczkowanie *molecular beacons* roztworem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prowadzi do wzrostu fluorescencji, co świadczy o rozdysocjowaniu trzonu, prawdopodobnie na skutek transformacji S2dU do H2dU i tym samym zmniejszenia stabilności termodynamicznej duplexu trzonu. Eksperyment kontrolny, w którym użyto modelu *molecular beacon* zawierającego resztę tymidyny zamiast S2dU nie wykazał wzrostu fluorescencji po dodaniu nadtlenu wodoru. Projekt będzie kontynuowany w roku 2015.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Planuje się, że cząsteczki *molecular beacons* znajdą zastosowanie do wykrywania rodników stresu oksydacyjnego w systemie komórkowym i pozakomórkowym.

### **8.2. Badania nad procesami utleniania jednostek rybonukleotydowych, w szczególności guanozyny, zawartej we fragmentach antykodonu tRNA.**

**Cel badania:** Celem zadania jest poznanie uszkodzeń oksydacyjnych zachodzących w obrębie antykodonów tRNA, zawierających reszty guanozyny.

**Opis realizowanych prac:** Projekt realizowany jest w ramach współpracy Polskiej Akademii Nauki i CRNS we Francji. W roku sprawozdawczym kontynuowano badania utleniania modelowych 7- i 17-merowych oligonukleotydów RNA homologicznych do sekwencji pętli lub spinki (pętla-trzon) antykodonu tRNA specyficznych dla asparaginy, glutaminy i treoniny. W modelach tych w pozycji odpowiadającej pozycji 34, 35 lub 36 w antykodonie znajduje się reszta guanozyny. Badania podatności modelowych RNA na procesy utleniania zostały przeprowadzone przez Dr Agnieszkę Tomaszewską w Laboratorium Chemii Koordynacyjnej w CNRS w Tuluzie (maj 2014 r.), pod kierunkiem Dr Genevieve Pratviel. Oligonukleotydy poddano procesowi utlenienia w obecności metaloporfiryny Fe(II).

**Opis najważniejszych osiągnięć:** W badaniach wykazano, że reszty guanozyny w obrębie antykodonu ulegają uszkodzeniom oksydacyjnym, głównie do produktów G+4 (DGh) i G+32 (Sp), natomiast reszty guanozyny w trzonie są odporne na utlenienie. Nie obserwowano również uszkodzeń reszt rybozy.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Efektem naukowym badań jest pogłębienie wiedzy na temat możliwych uszkodzeń oksydacyjnych w obrębie antykodonu tRNA zawierającego pojedynczą resztę guanozyny. Efektem praktycznym jest rozwinięcie współpracy z zespołem Dr Genevieve Pratviel. Wyniki uzyskane w powyższych badaniach są przedmiotem publikacji przesłanej do ewaluacji.

### **8.3. Wykorzystanie modyfikowanych chemicznie starterów do wykrywania pojedynczych mutacji w matrycy DNA.**

**Cel badania:** Celem zadania jest opracowanie testu do wykrywania pojedynczych mutacji w matrycy DNA z wykorzystaniem starterów zawierających modyfikowane wiązania internukleotydowe.

**Opis realizowanych prac:** W roku sprawozdawczym kontynuowano badania nad wykorzystaniem modyfikowanych chemicznie starterów do wykrywania pojedynczych mutacji w matrycy DNA. We wcześniejszych badaniach jako matrycę do reakcji PCR wykorzystywano kodowany w plazmidzie pEGFP-C1 fragment (~400 pz) genu PS1 typu dzikiego, (1174C), oraz fragment genu PS1 z mutacją 1174C→G (CTG→GTG). W bieżącym roku wytworzono metodą ukierunkowanej mutagenyzy dwie kolejne matryce – fragmenty genu PS1 zawierające we wskazanej pozycji mutacje ATG (1174C→A) oraz TTG (1174C→T). Wykorzystując matryce z czterema typami mutacji (ATG, TTG, CTG i GTG) przeprowadzono reakcje PCR ze specyficznymi starterami, zawierającymi na końcu 3' zmodyfikowane wiązanie internukleotydowe, zbadano specyficzność tych starterów do wykrywania określonych mutacji przez polimerazy Pfu z aktywnością 3'-5' egzonukleazową i Pfu pozbawioną tej aktywności.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wykazano tworzenie się właściwego produktu reakcji PCR tylko w przypadku w pełni komplementarnego startera z badaną modyfikacją chemiczną. Startery niemodyfikowane w PCR dawały produkt reakcji również wtedy, gdy nie było pełnej komplementarności pomiędzy matrycą i starterem. Uzyskane pozytywne wyniki pokazują, że startery z chemicznie modyfikowanym terminalnym wiązaniem na 3'-końcu (rodzaj modyfikacji nie może zostać ogłoszony przed złożeniem wniosku patentowego) mogą służyć do wykrywania pojedynczych mutacji w matrycy DNA, co wcześniej wykazano na krótkich matrycach jednoniciowego DNA.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki zostaną opatentowane, a po uzyskaniu certyfikatu pierwszeństwa będą opublikowane w czasopiśmie specjalistycznym.

### **8.4. Właściwości biologiczne i fizykochemiczne nowych modyfikowanych cząsteczek siRNA zawierających wiązania ditiofosforanowe.**

**Cel badania:** Celem zadania było określenie właściwości biologicznych (efekty wyciszania ekspresji genów, cytotoksyczność) i fizykochemicznych (właściwości termodynamiczne, badania spektroskopowe) nowych modyfikowanych cząsteczek siRNA zawierających modyfikowane wiązania internukleotydowe (badania w ramach współpracy Dr X. Yangiem z AM Biotech, Teksas).

**Opis realizowanych prac:** Wykonano pomiary temperatur mięknienia siedmiu modyfikowanych dupleksów siRNA (wyselekcjonowanych wcześniej jako aktywne siRNA wobec genu BACE1) oraz określono ich zdolność do wyciszania genu docelowego BACE1. Ponadto wykonano pomiary T<sub>m</sub> dla trzech aptamerów RNA białka VEGF oraz dwóch aptamerów RNA białka alfa-trombiny. Dla aptamerów alfa-trombiny w kompleksie z białkiem wykonano również badanie zmian strukturalnych metodą CD.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Największy wzrost aktywności biologicznej (>82% wyciszenia docelowego genu vs. 70% dla cząsteczki niemodyfikowanej) wraz z nieznacznym wzrostem T<sub>m</sub> (w porównaniu do siRNA niemodyfikowanych) zaobserwowano dla cząsteczek z modyfikacją występującą w nici antysensowej, w domenie centralnej, oraz w obu niciach, w antysensowej – domena centralna, w nici sensowej – 3' koniec.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Uzyskane wyniki opisano w publikacji S. Y. Wu, et al., 2'-OMe-phosphorodithioate-modified siRNAs show increased loading into the RISC complex and enhanced anti-tumour activity, *Nature Comm.*, **5**, 3459 (2014)

## **9. Analogi nukleozydów, nukleotydów i oligonukleotydów w biologii syntetycznej i komórkowej**

**9.1. Synteza i charakterystyka fizyko-chemiczna analogów polifosforanów, jako potencjalnych modulatorów procesów metabolicznych** (badania we współpracy z Prof. Karolem Bruzikiem, University of Illinois, Chicago).

**Cel badania:** Celem zadania jest opracowanie syntezy i wykorzystanie syntetycznych analogów polifosforanów do badania mechanizmu oddziaływania polifosforanów z ich partnerami komórkowymi

tj. jako inhibitorów enzymów biorących udział w metabolizmie komórki (fosfatazy, kinazy) i modulatorów krzepliwości krwi.

**Opis realizowanych prac:** W roku sprawozdawczym przeprowadzono syntezę serii polimerów zawierających resztę kwasu bis-hydroksymetylofosfinowego (BHPA) zawieszonych na złożu CPG i, dodatkowo, oligomerów 3'-CPG znakowanych resztą fluoresceiny na 5'-końcu.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Otrzymano 3 oligomery typu 5'-FI-(BHPA)*n*-CPG-3' i 3 oligomery typu 5'-HO-(BHPA)*n*-dG-CPG-3', gdzie *n*=10,20 i 30.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wytworzone modelowe polimery o długości 10-30 jednostek monomerycznych zostały przekazane stronie amerykańskiej do badań biologicznych.

## **9.2. Określenie roli białek z rodziny striatyn w biologii komórki.**

**Cel badania:** Celem badań było zbadanie wpływu obniżenia ekspresji genów rodziny striatyn na metabolizm komórkowy komórek HEK293T.

**Opis realizowanych prac:** Przeprowadzono analizę efektu wyciszenia 3 genów z rodziny striatyn (za pomocą techniki interferencji RNA, RNAi): striatyny, SG2NA i zinediny na tempo proliferacji komórek (za pomocą wcześniej opracowanego testu MTT), przebieg cyklu komórkowego (z wykorzystaniem techniki cytometrii przepływowej), aktywację kaspaz – białek wykonawczych apoptozy (przy użyciu gotowych, komercyjnie dostępnych zestawów odczynników, umożliwiających analizę spektrofluorometryczną).

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wykazano, że obniżenie ekspresji wyżej wymienionych genów (za pomocą efektywnych siRNA) prowadzi do spowolnienia tempa proliferacji komórek HEK293T w porównaniu do kontroli, którą stanowiły komórki transfekowane niespecyficznym siRNA. Zaobserwowano, że część badanych komórek zatrzymuje się w fazie G1 cyklu komórkowego i nie ulega podziałom komórkowym. Ponadto, w komórkach HEK293T z wyciszonymi jednocześnie trzema genami striatyny, SG2NA i zinediny obniża się aktywność kaspaz 3 i 7 - wewnątrzkomórkowych enzymów proteolitycznych, które są białkami wykonawczymi apoptozy. Uzyskane wyniki pokazują, że obniżenie poziomu badanych białek w komórce prowadzi do spowolnienia tempa metabolizmu, zatrzymania części komórek w fazie G1 cyklu komórkowego i zahamowania apoptozy.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Otrzymane wyniki poszerzają wiedzę podstawową na temat białek rodziny striatyn i są przedmiotem publikacji naukowej M. Cieślak, L. Peczek, J. Kazmierczak-Barańska, Downregulation of Striatin leads to hyperphosphorylation of MAP2, induces depolymerization of microtubules and inhibits proliferation of HEK293T cells. *FEBS Lett.* (2014) DOI: [10.1016/j.febslet.2014.12.003](https://doi.org/10.1016/j.febslet.2014.12.003). Ponadto, zostaną włączone do rozprawy doktorskiej mgr Julii Kaźmierczak-Barańskiej pt.: Charakterystyka funkcjonalna białek z rodziny striatyn.

## **10. Analiza krystalograficzna katalitycznych kwasów nukleinowych oraz niskocząsteczkowych ligandów – analogów nukleotydów**

### **10.1. Określenie warunków krystalizacji wybranych analogów nukleozydów ich kompleksów z białkami wiążącymi nukleotydy (np. Hint-1) i przeprowadzenie badań strukturalnych dla uzyskanych kryształów.**

**Cel badania:** Celem zadania jest poznanie struktury przestrzennej kompleksów badanych związków kompleksów z białkami, co pozwoli na analizę sposobu wiązania analogów nukleozydów do białek typu Hint-1.

**Opis realizowanych prac:** W roku sprawozdawczym przeprowadzono kokrystalizację białka HINT1 z ligandami - analogami Ap4A. Dla kryształów wszystkich potencjalnych kompleksów, otrzymanych w temperaturze pokojowej i 8°C, przeprowadzono pomiary dyfrakcyjne na synchrotronie BESSY w Berlinie. Obróbka i analiza otrzymanych danych w toku. Zadanie badawcze obejmowało również udokładnienie i przygotowanie do zdeponowania i publikacji struktury kompleksu hHINT1/JB419.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Zaobserwowano wzrost kryształów kompleksów Hint-1/ analogi Ap4A odmiennych morfologicznie od kryształów białka krystalizowanego w formie apo, co może sugerować wpływ obecności ligandu na wzrost kryształów białka. Analiza struktury kompleksu hHINT1/JB419 wykazała, że białko hHINT1 wiąże wybiórczo jeden z diastereoizomerów związku

JB419 o konfiguracji SpSp, z mieszaniny diastereomerów która została użyta do kokryształizacji. Dodatkowo, upakowanie otrzymanego kompleksu różni się znacząco od sposobu upakowania białka w formie apo, wykrysztalizowanego w tej samej grupie przestrzennej, co dodatkowo potwierdza udział użytego ligandu na przebieg kryształizacji.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Znajomość struktury przestrzennej badanych związków, w szczególności w kompleksach z białkami, pozwoli na analizę sposobu ich wiązania, co może w efekcie posłużyć zaplanowaniu odpowiednich modyfikacji, mających na celu np. zwiększenie ich powinowactwa do cząsteczki białka.

**10.2. Określenie przydatności komercyjnie dostępnych preparatów fosfodiesterazy z jadu węża (enzymu hydrolizującego w sposób stereoselektywny tiofosforanowe wiązanie internukleotydowe) pod kątem możliwości przeprowadzenia kryształizacji tego białka oraz określenie wstępnych warunków kryształizacji.**

**Cel badania:** Celem zadania jest poznanie struktury przestrzennej i określenie wymagań strukturalnych fosfodiesterazy, dla wiązania potencjalnych substratów nukleotydowych zawierających wiązania tiofosforanowe łączące silnie zmodyfikowane analogi nukleozydów.

**Opis realizowanych prac:** W roku sprawozdawczym preparat fosfodiesterazy I izolowanej z jadu węża grzechotnika *Crotalus adamanteus*, zakupiony w firmie Abnova, poddano analizie elektroforetycznej, a następnie załężono na koncentratorze wirówkowych o granicy odcięcia 50 kDa i poddano testowi PCT (test przedkryształizacyjny), a następnie ustawiono kryształizację z wykorzystaniem warunków Hampton Research INDEX.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Stwierdzono, że handlowo dostępny preparat fosfodiesterazy z jadu węża jest zanieczyszczony mieszaniną proteinaz serynowych (analiza metodą spektrometrii mas. Do chwili obecnej nie stwierdzono obecności kryształów, w niektórych warunkach doszło do wytrącenia się białka w postaci osadu. Jednocześnie stwierdzono, że preparat przechowywany w lodówce ulega stopniowej degradacji, co potwierdzono na drodze analizy elektroforetycznej.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** W ramach kontynuacji prac należy przeprowadzić oczyszczenie preparatu z białek zanieczyszczających, np. za pomocą filtracji żelowej dla uzyskania fosfodiesterazy I o wysokiej czystości, niezbędnej do prowadzenia prób kryształizacyjnych. Usunięcie proteinaz będzie miało również znaczący wpływ na trwałość preparatu.

## **11 Komórkowe modele do określania aktywności przeciwnowotworowej związków niskocząsteczkowych**

**11.1. Badania w Laboratorium Skринingowym ZChB - Poszukiwanie związków o aktywności przeciwnowotworowej**

**Cel badania:** Celem badań jest identyfikacja związków o właściwościach cytotoksycznych w puli nowych związków wytworzonych zarówno w jednostce macierzystej, jak i w innych laboratoriach na terenie kraju.

**Opis realizowanych prac:** Wykorzystano opracowaną uprzednio metodę oznaczania cytotoksyczności związków z wykorzystaniem testu MTT, w stosunku do wybranych linii komórek nowotworowych (HeLa, K562, HTC116, PC3) i komórek prawidłowych HUVEC.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** W minionym roku, w ramach działalności Laboratorium Skринingowego przebadano pod względem właściwości cytotoksycznych 45 związków chemicznych (znaczna część związków została przebadana w pełnym zakresie stężeń: 1mM,  $10^{-1}$  mM,  $10^{-2}$  mM,  $10^{-3}$  mM,  $10^{-4}$  mM,  $10^{-5}$  mM). Dla wybranych związków przeprowadzono dalsze badania mające na celu określenie zdolności badanych związków do oddziaływania z DNA (badania hydrolizy plazmidowego DNA za pomocą enzymu restrykcyjnego, oraz badania za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego). Ponadto zbadano, czy wybrane związki o interesujących właściwościach cytotoksycznych indukują apoptozę komórek (poprzez pomiar aktywności kaspazy 3 i 7). Dla wybranej grupy związków, stosując metodę cytometrii przepływowej, przeprowadzono analizę cyklu komórkowego w komórkach HeLa potraktowanych tymi związkami.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Otrzymane wyniki zostaną w najbliższym czasie opublikowane / opatentowane.

## 12. Badanie profilu ekspresji genów związanych z hipoksją

### 12.1. Analiza koekspresji genu SATB1 z wybranymi genami związanymi z hipoksją.

**Cel badania:** Celem badań było zbadanie strategii ingerencji w sieć powiązań regulujących działanie immunosupresyjne nowotworu w mikrośrodowisku guza ze szczególnym uwzględnieniem działania czynników transkrypcyjnych HIF i STAT3, oraz zbadanie, czy interwencja ta prowadzi do przywrócenia przeciwnowotworowego działania układu immunologicznego.

**Opis realizowanych prac:** W ramach projektu przebadano 50 pacjentów u których stwierdzony jeden z trzech różnych nowotworów i przeprowadzono analizę statystyczną uzyskanych wyników.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** W projekcie przebadano łącznie próbki materiału tkankowego od 51 pacjentów (24 próbki nowotworu piersi, 4 próbki czerniaka, 21 próbek nowotworu jajnika i 2 próbki tkanek zdrowych). Nie zaobserwowano statystycznie znamiennych korelacji pomiędzy ekspresją SATB1 a wybranymi genami odgrywającymi znaczącą rolę w procesie hipoksji, SATB1 a poziomem cytokin prozapalnych oraz SATB1 a frakcjami różnych typów komórek odpornościowych. Jedyną ciekawą zależnością zaobserwowaną w próbkach nowotworu jajnika był podwyższony poziom ekspresji genu SATB1 w zmianach nowotworowych typu adenocarcinoma. Nie zaobserwowano także różnic w poziomie ekspresji tego genu pomiędzy różnymi typami przebadanych nowotworów.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Otrzymane dotąd wyniki nie mają wartości publikacyjnej.

## 13. Wykrywanie w systemie in vitro glutationu (GSH) i S-glutationowanej cysteiny metodą FRET

### 13.1. Badanie oddziaływań DNA z białkiem p53 modyfikowanym glutationem.

**Cel badania:** Określenie oddziaływania domeny wiążącej DNA białka p53 (DBDp53) i zmodyfikowanej glutationem (zmodyfikowane trzy cysteiny) domeny wiążącej DNA białka p53 (DBDp53-GSSG) z sekwencjami promotorowymi białek p21, gadd45 i pig3 oraz referencyjnej zmutowanej sekwencji kanonicznej.

**Opis realizowanych prac:** Ze względu na pojawienie się możliwości zastosowania nowej techniki badawczej do badań oddziaływań międzycząsteczkowych zrezygnowano z planowanych wcześniej pomiarów techniką FRET. Do badań oddziaływań DNA z białkiem modyfikowanym glutationem zastosowano elektroforezę mikroskalową (MST).

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Stwierdzono dwufazową asocjację dla białka niemodyfikowanego p53DBD i jednofazową asocjację dla białka modyfikowanego p53DBD-GSSG z wyznakowanymi fluoresceiną sekwencjami promotorowymi białek p21 i gadd45 oraz jednofazową asocjację dla białka niemodyfikowanego p53DBD i jednofazową asocjację dla białka modyfikowanego p53DBD-GSSG w przypadku sekwencji promotorowej białka pig3.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki podsumowano w przygotowywanej publikacji: „Why some cells are radioresistant? The DNA binding p53 domain interactions with double-strand DNA sequences in promoter regions of genes related to the cell cycle and apoptosis” M. Janicka, A. Kapitkovsky, M. Sobczak, B. Mikołajczyk, A. Belczyk, Z. Shakked, P. Guga

## Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Modelowania Komputerowego

### 14. Teoretyczne badania mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie Modelowanie komputerowe procesów chemicznych

**Cel badania:** Celem badań jest dokładne zrozumienie mechanizmów katalizy podstawienia nukleofilowego przy krzemie na poziomie molekularnym.

**Opis realizowanych prac:** W ramach badań podjęto próby interpretacji roli jonów w kondensacji grup silanolowych na przykładzie silseskwioksanów. Za pomocą obliczeń teoretycznych DFT scharakteryzowano drogi reakcji prowadzących do enkapsulacji jonów ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$  i  $\text{H}^-$ ) wewnątrz klatek silseskwioksanowych o różnych rozmiarach. Obliczono energie inkapsulacji i energie deformacji klatki. Wykazano, że jedynie jony  $\text{H}^+$  i  $\text{H}^-$  mogą przenikać przez ścianę klatki bez znaczącej bariery energii. Enkapsulacja pozostałych jonów wiąże się z rozerwaniem klatki (zerwaniem wiązania siloksanowego). Energia oddziaływania jonów z klatką silseskwioksanową zależy od wielkości zarówno jonu jak i klatki. W przypadku większych jonów dominują oddziaływania steryczne.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wykazano że jedynie jony  $\text{H}^+$  i  $\text{H}^-$  mogą przenikać przez ścianę klatki bez znaczącej bariery energii. Enkapsulacja pozostałych jonów wiąże się z odwracalnym rozerwaniem klatki (zerwaniem wiązania siloksanowego).

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki prezentowano na 3 konferencjach, międzynarodowej i 2 krajowych. Jedna publikacja jest gotowa do wysłania, druga w przygotowaniu.

### 15. Teoretyczne badania mechanizmów katalizy

Wykonano modelowanie stanów przejściowych w hydrolizie z użyciem lipazy CAL B (z *Candida Antarctica*) metodą Oniom (QM/MM). Wyniki potwierdziły wcześniejsze wnioski otrzymane na podstawie obliczeń niższego poziomu. Przeprowadzono wstępne próby modelowania metodą dynamiki molekularnej reakcji transestryfikacji estrów z użyciem lipazy CAL B (z *Candida Antarctica*). Temat zatrzymany z powodu braku pracownika

### 16. Modelowanie złożonych układów homo- i kopolimeryzacyjnych

**Cel badania:** Celem badań jest poznanie relacji między takimi parametrami, jak stężenia reagentów i stałe szybkości reakcji, a kinetyką procesu i mikrostrukturą powstających makrocząsteczek.

**Opis realizowanych prac:** Prowadzono modelowanie kilku wybranych układów kopolimeryzacyjnych, uwzględniając także udział dodatkowych reakcji (cyklizacja i wymiana segmentalna). Prace obejmowały napisanie i testowanie programu do modelowania metodą Monte Carlo oraz metodą numerycznego całkowania kinetycznych równań różniczkowych. Gdy dany układ można było modelować obiema metodami, zgodność wyników była potwierdzeniem prawidłowości opracowanego algorytmu Monte Carlo. Opisanymi metodami badano kopolimeryzację gradientową, wymianę segmentową w układach kopolimeryzacyjnych oraz kinetykę polimeryzacji stopniowej z udziałem cyklizacji przebiegającej zgodnie z teorią Jacobsona-Stockmayera.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Opracowano program do modelowania metodą Monte Carlo odwracalnej kopolimeryzacji żyjącej z wymianą segmentalną oraz cyklizacją. Opracowano algorytmy modelowania kopolimeryzacji gradientowej prowadzącej do zakładanego przebiegu gradientu składu wzdłuż łańcucha kopolimeru. Zbadano wpływ parametrów kinetycznych na właściwości uzyskiwanego gradientu. Zaobserwowano, nieopisane w literaturze cechy gradientu związane ze statystyką rozkładu homo i hetero-diad.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Część otrzymanych wyników została wykorzystana w przygotowaniu publikacji, przyjętej do druku w *Macromolecular Theory and Simulations* (Simulation of microstructural evolution during reactive blending of PET and PEN: Numerical integration of kinetic differential equations and Monte Carlo method, autorzy: Y. Mohammadia, H. A. Khonakdarb, S. H. Jafaric, M. R. Saebd, M. Golrizb, U. Wagenknechte, G. Heinriche, S. Sosnowski, R. Szymanski – nieformalna współpraca z irańskimi i niemieckimi badaczami). Pozostałe wyniki są w trakcie opracowywania i będą opublikowane w 2015 r.

## 17. Modelowanie procesów homo- i kopolimeryzacji zachodzących w bardzo małych objętościach (skala nano)

**Cel badania:** Celem badań jest zbadanie wpływu zmniejszenia skali układu reakcyjnego (skala nano) na proces polimeryzacji: zarówno łańcuchowej polimeryzacji żyjącej jak i stopniowej (polikondensacja i poliaddycja).

**Opis realizowanych prac:** Opracowano algorytm do modelowania Monte Carlo układów homopolimeryzacyjnych w bardzo małych objętościach, gdy wyniki reakcji w oddzielnych nanoreaktorach (nanokroplach) różnią się z powodu niewielkiej liczby rosnących makrocząsteczek oraz statystycznej natury tak prowadzonych procesów. Przeprowadzono badania procesów polimeryzacji nieodwracalnych: łańcuchowej i stopniowej.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Stwierdzono występowanie zjawiska zwężenia rozkładu długości łańcuchów: zamiast rozkładu Poissona w polimeryzacji żyjącej nieodwracalnej uzyskuje się węższy rozkład dwumianowy a w przypadku procesów polimeryzacji stopniowej nieodwracalnej rozkłady węższe od typowego dla takich procesów rozkładu geometrycznego: np. w przypadku dwu łańcuchów w nanokropki uzyskuje się rozkład prostokątny.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Publikacja: "On Narrowing Chain-length Distributions in Ideally Dispersed Polymerization Systems", R. Szymanski, S. Sosnowski, *Macromol. Theory Simul.* 2014, 23, 550-554

## Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Chemii Polimerów

### 18. Kontrolowana (ko)polimeryzacja cyklicznych estrów alifatycznych: mechanizmy i zastosowania w syntezie polimerów o założonej strukturze

#### *18.1. Otrzymywanie i funkcjonalizacja polimerów $\epsilon$ -kaprolaktonu i L-laktydu poprzez wprowadzenie wiązań nienasyconych na końcach łańcucha w wyniku polimeryzacji kationowej cyklicznych eterów.*

**Cel badania:** Otrzymanie funkcjonalizowanych wiązaniami nienasyconymi poliestrów do wykorzystania w syntezie biodegradowalnych i biokompatybilnych sieci polimerowych w ramach współpracy z Uniwersytetem w Gent.

**Opis realizowanych prac:** W ramach trwającej od szeregu lat współpracy pomiędzy Zakładem Chemii Polimerów CBMM w Łodzi a Grupą Polimerów kierowaną przez prof. Filipa Du Prez na Uniwersytecie w Gent, w roku 2014 rozpoczęto realizację nowego Projektu badawczego dotyczącego otrzymywania biodegradowalnych sieci polimerowych (poliestrowych) z zastosowaniem metod polimeryzacji kationowej cyklicznych estrów oraz reakcji typu „click”. W CBMiM w wyniku polimeryzacji kationowej otrzymano konieczne do syntezy sieci polimery  $\epsilon$ -kaprolaktonu (PCL) oraz L-laktydu (PLA) zawierające wiązania nienasycone na obu końcach łańcucha. W tym celu przeprowadzono polimeryzacje kationowe eterów glicydyloво-allilowego (AGE) oraz glicydyloво-metakrylowego (GME) stosując diole PCL oraz PLA jako inicjatory, przy czym użyto handlowy PCL o  $M_n = 1250$  oraz PLA ( $M_n \sim 1500$ ), który specjalnie w tym celu zsyntezowano na drodze polimeryzacji kationowej LA inicjowanej glikolem etylenowym. Okazało się, że w przypadku zastosowania PCL jako makroinicjatora udaje się przyłączyć kilka jednostek AGE lub GME na końcach łańcucha poliestru, natomiast w przypadku PLA inicjowanie drugorzędową grupą hydroksylową (końcową grupą PLA) jest mało efektywne i polimeryzacja AGE (GME) inicjowana jest głównie wodą prawdopodobnie pozostającą w układzie jako zanieczyszczenie. W efekcie powstający produkt wykazywał bimodalny rozrzut ciężarów cząsteczkowych na co wskazywały przeprowadzone analizy GPC i MALDI TOF. Spróbowano zatem innego podejścia do funkcjonalizacji PLA, mianowicie w wyniku estryfikacji diolu PLA ( $M_n \sim 2200$ ) chlorkiem akryloilu oraz w wyniku sprzęgania diizocyjanianem polilaktydu ( $M_n \sim 2300$ ) zawierającego grupę metakrylanową na jednym końcu łańcucha. W wyniku estryfikacji osiągnięto

zaledwie ok 35 % funkcjonalizacji i zaobserwowano obniżenie ciężaru cząsteczkowego PLA, natomiast produkt sprzęgania zawierał niewielką ilość monofunkcyjnego PLA.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Funkcjonalizowane polimery PCL oraz PLA wykorzystano do reakcji typu „click” w Belgii, z zastosowaniem dostępnych w laboratorium w Gent wielofunkcyjnych tioli i trazolino-dionów (TAD).

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** W trakcie pobytu na Uniwersytecie w Gandawie w roku 2014 zaplanowano treść publikacji, która dotyczyć będzie rezultatów prac wykonanych w ramach Projektu w laboratoriach CBMiM oraz Grupy Polimerów Uniwersytetu w Gent. Publikacja będzie kolejną z serii publikacji wynikających ze współpracy (M. Basko, M. Bednarek, P. Kubisa, F. Du Prez et al., EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2013, 49, 3573-3581; M. Basko, M. Bednarek, P. Kubisa, F. Du Prez et al., JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY 2011, 49, 1597-1604)

## **18.2. (Ko)polimeryzacja z otwarciem pierścienia pochodnych butyrolaktonu.**

**Cel badania:** Celem prac była synteza kopoliestrów zawierających w łańcuchu bocznym grupy nienasycone umożliwiające postmodyfikację polimeru.

**Opis realizowanych prac:** W ramach długoletniej współpracy między Słowacką Akademią Nauk a CBMiM PAN kontynuowano przewidziany na lata 2013-2014 Projekt: „(Ko)polimeryzacja z otwarciem pierścienia pochodnych butyrolaktonu”. Celem prac była synteza kopoliestrów zawierających w łańcuchu bocznym grupy nienasycone umożliwiające postmodyfikację polimeru.

W związku z tym w roku 2014 w CBMiM przeprowadzono wstępne badania kationowej kopolimeryzacji kaprolaktonu i  $\alpha$ -metyleno-butyrolaktonu (tulipalinu) wg mechanizmu Aktywowanego Monomeru. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej w chlorku metylenu, w obecności izopropanolu jako inicjatora i kwasu triflatowego jako katalizatora. Na podstawie przeprowadzonych analiz (GPC, NMR) potwierdzono możliwość otrzymania kopolimerów zawierających różny udział obu komonomerów. Prowadząc reakcje przy różnym składzie mieszaniny otrzymano polikaprolakton o masie cząsteczkowej 11 000 i 7 100 zawierający odpowiednio ok. 3% i 5% tulipalinu.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Otrzymano po raz pierwszy funkcjonalizowany wiązaniami wielokrotnymi polibutyrolakton stosując polimeryzację kationową.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Uzyskane w ramach współpracy rezultaty w obu laboratoriach będą przedmiotem publikacji.

## **19. Reaktywne polimery cyklicznych estrów i cyklicznych eterów**

### **19.1 Supramolekularne polilaktydy stabilizowane ugrupowaniami charge-transfer.**

**Cel badania:** Celem projektu jest zbadanie wpływu obecności w łańcuchu głównym ugrupowań zdolnych do drugorzędowych oddziaływań na właściwości i morfologię enancjomerycznych polilaktydów i ich stereokompleksów. Otrzymane zostały liniowe, oligomeryczne polilaktydy stabilizowane oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami donora i akceptora elektronów (z ang. charge transfer). Dodatkowo, przygotowano wielocząsteczkowe polilaktydy, które w łańcuchu głównym zawierały wiele tego typu ugrupowań. Zbadany został również komplementarny wpływ oddziaływań typu charge-transfer na właściwości i morfologię stereokompleksów PLA.

**Opis realizowanych prac:** Do otrzymania polilaktydów zdolnych do tworzenia oddziaływań typu charge-transfer wykorzystano inicjatory zawierające ugrupowanie zarówno akceptorowe i donorowe. Zastosowano polimeryzację z otwarciem pierścienia (ROP) L- i D-laktydów katalizowaną oktanianem cyny ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) i w ten sposób otrzymywano enancjomeryczne polilaktydy z dwoma rodzajami ugrupowań zdolnymi do tworzenia między sobą kompleksów z przeniesieniem ładunku. Otrzymane struktury scharakteryzowane zostały za pomocą spektroskopii NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) i SEC, połączenie tych dwóch technik pozwoliło na dokładne określenie masy. Otrzymano polilaktydy o masie 2 000 – 6 000 g/mol. Właściwości termiczne zbadano za pomocą DSC i TGA. Do otrzymania wielocząsteczkowych polilaktydów zastosowano reakcję sprzęgania diizocyjanianem heksametylenu (HDI). Po przeprowadzeniu reakcji obserwowano w widmie  $^1\text{H}$  NMR zanik sygnału przy 4.35 ppm pochodzący od grup końcowych polilaktydu  $\text{CH}_2\text{-OH}$ , równocześnie obserwowano nowy sygnał 3.13 ppm

pochodzący od grup metylenowych przyłączonego diizocyjanianu. Jednocześnie w SEC po zakończeniu reakcji obserwowano znaczący wzrost masy cząsteczkowej. Otrzymano polilaktydy o masie 20000 -40000 g/mol. Właściwości termiczne zbadano za pomocą DSC i TGA.

Zbadano komplementarny wpływ grup końcowych i topologii makrocząsteczek PLA na morfologię stereokompleksów PLA otrzymywanych poprzez wytrącenie z rozpuszczalników organicznych. W zależności od użytego medium stereokompleksującego zaobserwowano różną morfologię otrzymanych stereokompleksów. Dla mieszaniny PLA otrzymanych na różnych inicjatorach najciekawszą morfologię obserwowano w acetonitrylu. Stereokompleks wytrącał się w postaci mikrosfer, ale bardzo popękanych. Z kolei gdy stereokompleks otrzymano z PLA zawierających identyczne ugrupowanie w łańcuchu głównym (np. tylko elektrono-akceptorowe) w 1,4-dioksanie otrzymywano niemal monodispersyjne mikrosfery. Stereokompleks pomiędzy liniowymi PLLA i PDLA w ugrupowania zdolne do tworzenia drugorzędowych oddziaływań charakteryzowały się znacznie wyższymi temperaturami topnienia od enancjomerycznych PLA. Zaobserwowano również wpływ zastosowanego inicjatora na temperaturę topnienia otrzymanych PLA.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wykazano, że mieszanina polilaktydów, posiadających w łańcuchu głównym dwa różne ugrupowania będące odpowiednio donorem i akceptorem elektronu samoorganizują się poprzez nakładanie się kolejnych cząsteczek na siebie (z ang. stacks). Oddziaływania takie można obserwować w spektroskopii UV-VIS, wiąże się to z pojawieniem się pasma absorpcji przy większej długości fali, nieobserwowanego dla składników mieszaniny. Pasma to jest znacznie oddalone od pozostałych i pojawia się z zakresie widzialnym lub bliskiego ultrafioletu. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku otrzymanych polilaktydów, obserwowano dwa pasma w zakresie 500-1000 nm. Szczególnie ciekawy był wpływ stosunku mieszaniny obu polimerów, pasmo przy 800 nm wykazywało największą intensywność przy stosunku 1:5 (PLA inicjowany naftalenem/PLA inicjowany związkiem imidowym).

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** A. Herc, Z.H. Kudzin, T. Biela, M. Brzeziński – poster: *Supramolekularne polilaktydy stabilizowane ugrupowaniami typu charge-transfer* przedstawiony na V Sesji Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, 17.06.2014, Łódź

## 20. Liniowe i szczepione kopolimery otrzymywane z pochodnych kwasów fosforu

**Cel badania:** Ustalenie przebiegu reakcji glicerolu, diglicerolu i poliglicerolu z kwasem fosforowym. Otrzymywanie jonowych odwracalnych żeli.

**Opis realizowanych prac:** W pracach dotyczących syntezy polimerów zawierających jonowe grupy fosforanowe badano polikondensację kwasu fosforowego z polioli.

W obecnym okresie sprawozdawczym kontynuowano badanie reakcji kwasu fosforowego (KF) z glicerolem (GL) oraz podjęto badania reakcji KF z diglicerolem (DiGly) i poliglicerolem (PGL).

DiGly i PGL stosowane w pracy pochodziły z firmy Solvay. Skład i strukturę tych reagentów ustalono na podstawie analizy widm  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR i spektrogramów masowych FAB.

Reakcję z KF prowadzono w masie, w układzie próżniowym, w 110 °C, stosując dla każdego układu reakcyjnego gliceryny – kwas fosforowy, różny początkowy skład reagentów 1:2÷2:1. Postęp reakcji monitorowano metodą  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR pobierając próbki mieszaniny reakcyjnej w dowolnie wybranych odstępach czasu. Na podstawie analizy widm  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR rejestrowanych w  $\text{D}_2\text{O}$  przy pH  $\approx 12$  określono zmiany udziału tworzących się w reakcji mono-, di- oraz triestrów kwasu fosforowego w funkcji czasu. Zaobserwowano, że w mieszaninie reakcyjnej obecne są także, w niewielkim stężeniu, pięcio- i sześcioczłonowe struktury cykliczne. Na podstawie uzyskanych wyników podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu badanych reakcji.

W zależności od początkowego składu mieszaniny reakcyjnej (stosunek reagentów i zastosowana pochodna gliceryny) otrzymuje się materiał usieciowany (żel) po różnym czasie ogrzewania. Otrzymane żele mają różną postać, od twardych kruchych materiałów po materiały o właściwościach zbliżonych do elastycznych i posiadają różną zdolność pęcznienia. W zależności od środowiska (pH, bufor) żele ulegają hydrolizie z różną szybkością. Produkty hydrolizy żeli, prowadzonej w roztworze wodnym do momentu przejścia do roztworu (hydroliza kwasowa), ponownie dają materiały usieciowane po zateżeniu roztworów i ogrzewaniu w układzie próżniowym. Proces ten może być powtarzany wielokrotnie.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Ustalenie przebiegu reakcji glicerolu, diglicerolu i poliglicerolu z kwasem fosforowym. Otrzymanie jonowych odwracalnych żeli.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Publikacja: Julia Pretula, Krzysztof Kaluzynski, Ryszard Szymanski, Stanisław Penczek, *Polycondensation of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with Glycerol. From Branched Structures*

*to Hydrolytically Reversible Gels*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **2014**, 52, 3533–3542.

## **Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Inżynierii Materiałów Polimerowych**

### **21. Lokalne właściwości fizykochemiczne warstwy powierzchniowej mikrosfer polimerowych o budowie rdzeń-powłoka, o hydrofobowym rdzeniu i o hydrofilowej warstwie powierzchniowej**

**Cel badania:** Celem badań było opracowanie sposobów określania struktury warstwy powierzchniowej mikrosfer polimerowych o hydrofobowym rdzeniu i o hydrofilowej warstwie powierzchniowej.

**Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Podczas zrealizowanych prac stosując mikroskopię sił atomowych określono morfologię warstwy powierzchniowej mikrosfer o rdzeniu polistyrenowym i o powłoce polistyrenowej wykazując, że ma ona budowę granularną a granule zawierają maksymalnie około 40% jednostek monomerycznych poliglicydolu. W celu uzyskania informacji o budowie elementów powierzchniowej warstwy granularnej mikrosfer przeprowadzono badania makrocząsteczek poliglicydolu znakowanych 5-(4,6-dichlorotriazynilo)amino fluoresceiną i lokowanych w micelach będących modelami granuli. Przeprowadzono również badania adsorpcji białek na mikrosferach poli(styren-co-makromonomer poliglicydolu).

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wynikiem badań było stwierdzenie, że warstwa powierzchniowa mikrosfer nie ma budowy ciągłej a składa się z nierównomiernie rozmieszczonych zgrupowań makrocząsteczek polistyrenu ułożonych w matrycy bogatej w poliglicydol.

### **22. Synteza i wytwarzanie nanostrukturalnych materiałów o potencjalnym znaczeniu biomedycznym i do zastosowań w diagnostyce**

**Cel badania i opis realizowanych prac:**

Celem badań było opracowanie metod wytwarzania nowych materiałów w postaci supercienkich warstw krzemoorganicznych (krzemowęgłowych, krzemoozoto-węgłowych, krzemotlenowęgłowych), o grubościach w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, metodami chemicznego nanoszenia z fazy gazowej (CVD) w zdalnej (pośredniej) plazmie wodorowej (RHP) oraz synteza nanocząstek metali szlachetnych stabilizowanych otoczką organiczną.

**Opis najważniejszych osiągnięć i wykorzystanie uzyskanych wyników:**

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nanowarstwy zbudowane z amorficznego węgla krzemu i zbadano ich właściwości fizykochemiczne. Zbadano również zależności właściwości warstwy powierzchniowej od parametrów procesu CVD.

Przeprowadzono badania syntezy nanocząstek złota w celu otrzymania ich wysokostabilnych zawiesin koloidalnych i w układzie modelowym sprawdzono przydatność otrzymanego materiału do zastosowań jako kontrastu przydatnego do rentgenowskiego obrazowania stosowanego w diagnostyce medycznej.

### **23. Badania syntezy i właściwości fizykochemicznych nowych materiałów krzemoorganicznych zawierających struktury silseskwioxanowe**

**Cel badania, opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć oraz wykorzystanie uzyskanych wyników:**

Celem badań było otrzymanie materiałów silseskwioxanowych z pochodnymi pirenu oraz innymi fluoroformami oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów w zależności od ilości ugrupowań fluoroformowych i sposobu ich rozmieszczenia (wzdłuż łańcucha głównego, wokół cząstek krzemoorganicznych lub w sieci polimerowej). Przewidujemy, że otrzymane materiały, będą mogły być wykorzystywane do budowy cienkowarstwowych chemosensorów. W wyniku prac prowadzonych w 2014 roku otrzymano drabinkowe (LPSQ) i klatkowe (POSS) silseskwioxany z przyłączonymi grupami fluoroformowymi w łańcuchach bocznych (głównie pochodne pirenu zawierające układ sprzężonych ze sobą pierścieni aromatycznych). Określono wpływ struktury fragmentu silseskwioxanowego i fluoroformowych grup bocznych na właściwości termodynamiczne i optyczne badanego układu. Stwierdzono, że wytwarzane materiały mogą służyć do otrzymywania chemosensorów (detekcja  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ).

## 24. Otrzymywanie funkcyjnych materiałów krzemoorganicznych

**Cel badania:** Celem badań było opracowanie metody otrzymywania usieciowanych mikrosfer polisiloksanowych zawierających środki bakteriobójcze oraz zbadanie ich właściwości a także określenie przydatności olejów aminosiloksanowych do syntezy pochodnych drugorzędowych i wykorzystania jako materiały biobójcze.

### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Podczas prac zrealizowanych w 2014 roku opracowano sposób syntezy mikrosfer polisiloksanowych zawierających mezo i mikropory w wyniku obróbki termicznej mikrosfer polisiloksanowych zawierających dużą ilość grup silanolowych. Badania izoterm adsorpcji azotu wykazały, że pory są otwarte a całkowita powierzchnia mikrosfer wyznaczona metodą BET wynosi ponad 300 m<sup>2</sup>/g. Identycznej obróbce termicznej poddano mikrosfery siloksanowe z grupami SiOH, które wcześniej były podstawione grupami merkaptanowymi, do których wprowadzono jony srebra. Badania mikrobiologiczne nie wykazały jednak spodziewanej aktywności antybakteryjnej tych mikrosfer.

Opracowano metodę syntezy i wykonano badania właściwości polimerów krzemoorganicznych zawierających grupy C-imidazolowe w grupie bocznej. Wykonano badania przyłączenia 1H-imidazolo-4-karbaldehydu do dietoksymetylo (3-aminopropyl)silanu. Najlepsze wyniki otrzymano dla reakcji prowadzonej w metanolu w temperaturze pokojowej, przy intensywnym mieszaniu. Widma <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR oraz ich korelacja pozwoliła na dokładne przypisanie sygnałów i potwierdzenie prawie teoretycznej wydajności zamierzonego produktu. Drugim etapem było przyłączenie 1H-imidazolo-4-karbaldehydu do oligomerów siloksanowych z grupami 3-aminopropylowymi. Reakcję prowadzono w metanolu w temperaturze 50°C. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą widm <sup>1</sup>H NMR. Badania spektroskopowe wykazały wysoką wydajność przyłączenia C-imidazolu do grup aminowych polisiloksanu.

Przeprowadzono syntezy polimerów w reakcji aminoalkilopolisiloksanów z bromkiem n-oktylowym oraz określono ich aktywność mikrobiologiczną wobec bakterii Gram-dodatnich *Staphylococcus aureus* i Gram-ujemnych *Escherichia coli*. W wypadku bakterii *Staphylococcus aureus* zaobserwowano zmniejszanie się ich liczebności.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Polimery takie, z funkcją biobójczą, stwarzają możliwość wykorzystania ich do ochrony powierzchni oraz ochrony „in-can” (mieszaniny, dyspersji lub polimeru w masie).

## 25. Utwardzanie i hydrofobizacja gruntów emulsją etoksymetylosilanową

**Cel badania:** Optymalizacja składu mieszanin/emulsji hydrofobizująco-zeskalającej do utwardzania modelowych rodzajów podłoża.

**Opis realizowanych prac:** Na bazie otrzymanego w wyniku odwrotnej alkoholizy metylotrietoksysilanu przygotowano stabilne emulsje wodne o zmiennym stężeniu alkoksylsilanu, w celu hydrofobizacji i modyfikacji materiałów mineralnych, a w szczególności gruntów pochodzenia naturalnego z jednoczesnym zachowaniem standardów ochrony środowiska. Wodna emulsja oprócz metylotrietoksysilanu zawierała emulgator i alkohol poliwinylowy - stabilizator emulsji.

Do badań modelowych wykorzystano piasek średni ((0,25 < d < 0,5 mm). Do każdej porcji piasku dodawano 10 części wagowych emulsji wodnej (10/100). Skład emulsji był zmienny. W celu oceny wpływu dodatku emulsji alkoksylsilanowej na właściwości wytrzymałościowe piasków hydrofobizowanych, zbadano podstawowy wskaźnik wytrzymałości gruntów sypkich - kąt tarcia wewnętrzznego.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Otrzymano próbki o podwyższonej odporności na wodę. Poziomą odporność na wodę określono na podstawie pomiarów podciągania kapilarnego.

Dodatek emulsji hydrofobizujących nie wpływał znacząco na właściwości wytrzymałościowe gruntu oraz na jego zagęszczalność.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Zaobserwowane niewielkie zmniejszenia kąta tarcia wewnętrznego po dodaniu jednego z typów emulsji, nie podważają zasadności stosowania gruntów hydrofobizowanych jako materiałów budowlanych w różnorodnych zastosowaniach geotechnicznych.

## **Sprawozdanie z działalności naukowej Zakładu Fizyki Polimerów**

### **26. Właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych - nanokompozyty i polimery krystalizujące**

#### **Cel badania, opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć oraz wykorzystanie uzyskanych wyników:**

Zdolność polimerów do krystalizacji oprócz różnych czynników zależy też od stopnia zapętlenia makrocząstek w stopie, z którego odbywa się krystalizacja. Poprzez rozpuszczenie i wytrącenie z roztworu został przygotowany polipropylen z ograniczoną liczbą splątanych łańcuchów. Przeprowadzono badania jego krystalizacji, porównując z tym samym polimerem, ale nie przetworzonym. W warunkach izotermicznej krystalizacji stwierdzono, że w obu przypadkach rosną ze stopu struktury sferulityczne. Jednak szybkość wzrostu kryształów lamelarnych i ich agregatów okazała się większa, gdy polipropylen miał ograniczoną liczbę splątanych w stopie. Zaobserwowano ponadto dla PP z ograniczoną liczbą splątanych przesunięcie o ok. 2 °C granicy między reżimami krystalizacji, co oznacza, że przy większych przechłodzeniach możliwa jest bardziej regularna krystalizacja, typowa dla tzw. reżimu II. Badania rozproszenia promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami, pokazały, że w przypadku krystalizacji izotermicznej, lamele powstałe z mniej splątanego stopu są ok. 10% grubsze, co świadczy korzystnie o ich strukturze.

Zakończono badania właściwości mechanicznych oraz procesów deformacji hybryd organiczno-nieorganicznych HDPE-g-POSS (zawartość POSS do 10% wag.). Wyniki badań wykazały niewielkie usztywnienie oraz znaczne zmniejszenie ciągliwości fazy amorficznej wskutek obecności cząstek POSS, podobnie jak w badanych wcześniej układach PP-g-POSS. Wyniki zaprezentowano w postaci publikacji w Polym. Eng.Sci. (dostępna on-line)

Kontynuowano badania morfologii, struktury i właściwości mechanicznych oraz procesów deformacji układów hybrydowych PP/krzemionka z modyfikowanymi cząstkami krzemionki o średnich rozmiarach ziaren od 10 do 50nm. Stwierdzono nieznaczną poprawę właściwości mechanicznych w porównaniu z kompozytami zawierającymi krzemionkę niemodyfikowaną. Wyniki zaprezentowano w postaci posterów na konferencjach krajowych (M.Grała, Z.Bartczak).

### **27. Zestawienie polimerów w kontakcie z innymi materiałami**

**Cel badania i opis realizowanych prac:** We współpracy z Case Western Reserve University zbadano krystalizację polifluorku winylidenu (PVDF), polimeru o szczególnych polarnych kryształach w kontakcie z innym polarnym amorficznym polimerem, polisulfonem.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że w układach wielowarstwowych do 4096 naprzemiennych warstw o nanometrowej grubości, PVDF krystalizuje w formie niepolarnej alfa. Jednocześnie wykazano, że przy pomocy technik rentgenowskich z wykorzystaniem figur biegunowych, że kryształy alfa PVDF są bardzo słabo zorientowane w stosunku do powierzchni polisulfonu. Wyrzutowanie wielowarstw spowodowało rekrytalizację formy alfa do formy polarnej gamma i wtedy okazało się, że wskutek rekrytalizacji uzyskuje się bardzo silną orientację kryształów gamma w stosunku do granic międzyskładnikowych PVDF/PSF.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Zaobserwowana właściwość wielowarstw z PVDF może posłużyć do wytwarzania folii o silnych właściwościach ferroelektrycznych. Wykazano, że refleksy rentgenowskie od płaszczyzn (004) fazy gamma PVDF mogą służyć bezpośrednio do wyznaczania tekstury bez dodatkowych operacji. Wyniki opisano w pracy wysłanej do druku pt. *Orientation of PVDF  $\alpha$  and  $\gamma$  crystals in nanolayered films*.

### **28. Wytwarzanie i badanie właściwości cienkich warstw wybranych materiałów organicznych o potencjalnych zastosowaniach w optoelektronice**

**Cel badania:** Celem badań było wytworzenie cienkich warstw z półprzewodników organicznych.

#### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć:**

Badania przeprowadzono dla pochodnej pirenu TQPP-OC12 i polisiloksanu z przyłączoną pochodną trifenylenu, jako dyskotyczną mezogeniczną grupą boczną oraz polisiloksanu z pochodną ditiofenową w łańcuchu głównym. TQPP-OC12 został zsyntezowany w grupie profesora Bilal R. Kaafarani z AUB Bejrut. Materiały polisiloksanowe zostały zsyntezowane przez dr hab.T.Ganicza. Metodami TOA

(analiza termooptyczna) i DSC i zbadano krystalizację podczas nanoszenia cienkich warstw z roztworu i przejścia fazowe pod wpływem zmian temperatury. Wykonano pomiary UV-VIS w celu określenia czystości otrzymanego materiału oraz badania rentgenograficzne (WAXS i SAXS). Wykonane zostały pomiary elektryczne w celu sprawdzenia użyteczności materiału, jako aktywnej warstwy do budowy tranzystorów polowych.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki badań zostały zaprezentowane w formie posteru na międzynarodowej konferencji w Kanadzie oraz stanowią część publikacji w Journal Physical Chemistry C, 2014, 118 (32), pp 18736–18745.

## **29. Otrzymywanie sztywnych lekkich i wytrzymałych pianek poprzez spienianie nanokompozytów polimerowych**

**Cel badania:** Kontynuowano otrzymywanie sztywnych, lekkich i wytrzymałych pianek poprzez spienianie nanokompozytów polimerowych.

### **Opis realizowanych prac i najważniejszych osiągnięć oraz wykorzystanie uzyskanych wyników:**

Na podstawie badań ustalono, że sztywne i lekkie pianki można uzyskać pod warunkiem utrzymania zamkniętych porów. Jednocześnie wykazano, że stabilność ścianek porów może być zapewniona jedynie pod warunkiem użycia tworzywa o dużej wytrzymałości w stanie stopionym. Stąd podstawowym parametrem są właściwości związane z lepkością podczas rozciągania a nie w ścinaniu. Prace koncentrowały się na otrzymaniu nanokompozytów o dużej wytrzymałości na rozciąganie w stanie stopionym, gdyż jest to warunek otrzymania stabilnych pianek z zamkniętymi porami. Opracowano spienialne nanokompozyty oparte o polipropylen o dużej wytrzymałości w stanie stopionym i cechujących się wzmocnieniem podczas rozciągania w stanie stopionym. Z wykorzystaniem naszego wynalazku "All-polymer fibrillar nanocomposites and method for manufacture of thereof", EP-11460010 z użyciem nanowłókien PTFE wyprodukowano 25 kg nanokompozytu PP+nanowłókna PTFE i poddano go spienianiu wykorzystując tzw. technologię microbeads w ośrodku Neue Materialien Bayreuth GmbH związanym z Uniwersytetem w Bayreuth. Dalszy etap prac miał polegać na zgrzaniu wyprodukowanych spienionych granulek w formach podobnie jak to jest praktykowane w przypadku styropianu. Okazało się jednak, że zarówno w Bayreuth jak i w Polsce nikt nie dysponuje urządzeniami wytwarzającymi przegrzaną parę wodną o ciśnieniu około 10 atm i temperaturze 170°C, niezbędnych warunków do zgrzania spienionych kapsulek polipropylenowych. Postanowiono wytworzyć master batch PP+PTFE i rozcieńczyć go kopolimerem polipropylenowym o znacznie mniejszej temperaturze topnienia. Wytworzono 20 kg koncentratu PP+PTFE i dalsze prace nad spienianiem trwają we współpracy z Uniwersytetem w Bayreuth

## **Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów**

## **30. Kompozyty i nanokompozyty polimerowe**

**Cel badania:** Polipropylen izotaktyczny (iPP) w rombowej formie gamma, która tworzy się pod wysokim ciśnieniem, charakteryzuje się wysokim modulem sprężystości i wysokim naprężeniem na granicy plastyczności, prawie dwukrotnie przewyższającymi odpowiednie wartości dla jednoskośnej formy alfa iPP. Celem prac było zbadanie wpływu nano-napełniaczy na krystalizację iPP pod wysokim ciśnieniem w formie gamma.

**Opis realizowanych prac:** Wytworzono, metodą mieszania z iPP o MFI = 25 g/10min w stanie stopionym, nanokompozyty iPP z 1-5 wt.% nanorurek węglowych (MWCNT), montomoryllonitu (o-MMT) oraz politetrafluoroetylen (PTFE). W przypadku MWCNT (Nanocyl), wykorzystano komercyjny koncentrat Plasticyl 2001, (zawierający 20% wag. MWCNT, a w przypadku o-MMT koncentrat Cloisite C15 (Southern Clay Products) z maleinowanym iPP (Polybond 3150, Chemtura Corporation) w stosunku wagowym 1:2, przygotowany poprzez mieszanie. Uzyskane materiały zbadano metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a dodatkowo metodą rozpraszania promieni X.

W przypadku PTFE (Du Pont, Teflon 7C) zastosowano również iPP o MFI = 0.6 g/10 min. W tym ostatnim przypadku PTFE podczas mieszania przybiera formę włókien. Badania metodą skaningowej

kalorymetrii różnicowej, pokazały, że dodatek, nawet 1 % wag. MWCNT i PTFE, podwyższa temp. krystalizacji iPP o 10 °C podczas ochładzania z szybkością 10 °C/min, co wskazuje na silną zdolność do zarodkowania krystalizacji formy alfa pod ciśnieniem atmosferycznym. Do dalszych badań wykorzystano układ do krystalizacji pod wysokim ciśnieniem. Próbkę ogrzewano do 250 °C pod niewielkim ciśnieniem, chłodzono do 200 °C i zwiększano ciśnienie do wartości zakresu od 100 do 300 MPa. Po 15 min próbki, nadal pod ciśnieniem, chłodzono do temp. pokojowej. Ponadto kontynuowano badania iPP z dodatkiem 0.2 % wag. środków zarodkujących: submikronowe cząstki poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE) i komercyjny środek zarodkujący - Hyperform HPN-20E, firmy Milliken Chemicals, zawierający sól wapniową kwasu cis-1,2-cykloheksanodikarboksylowego. Badano krystalizację w warunkach nieizotermicznych, tzn. podczas ochładzania pod różnymi ciśnieniami, od 100 do 300 MPa.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Pokazano, że wszystkie napelniacze (MWCNT, o-MMT, PTFE) znacznie zwiększają zawartość formy gamma w iPP, zwłaszcza w przypadku dolnego zakresu stosowanych ciśnień. Wskazuje to silne zarodkowanie w takich układach formy gamma pod wysokim ciśnieniem. Ponadto wykazano, że dodatek środków zarodkujących podwyższa temperaturę nieizotermicznej krystalizacji pod wysokim ciśnieniem, nawet o 14 °C, oraz również znacznie zwiększa zawartość formy gamma.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Ukazała się online publikacja, ponadto przedstawiono 3 ustne komunikaty i 3 plakaty na konferencjach. Kolejna publikacja w przygotowaniu.

### 31. Wpływ splątania na krystalizację pod wpływem odkształceń ścinających

**Cel badania:** Podczas przetwarzania na skalę przemysłową stopione polimery poddawane są odkształceniom ścinającym, które w znaczny sposób modyfikują krystalizację i powstającą strukturę. Wiadomo, również na podstawie naszych wcześniejszych prac, że zmniejszenie liczby splątania w polimerze w istotny sposób modyfikuje krystalizację statyczną. Celem badań było wytypowanie odpowiedniego polimeru i wstępna analiza wpływu splątania na krystalizację zachodzącą pod wpływem odkształceń ścinających.

**Opis realizowanych prac:** Wstępne prace dotyczące możliwości badania wpływu splątania na krystalizację pod wpływem odkształceń ścinających koncentrowały się na wytypowaniu polimeru, w którym efekt ten da się zaobserwować np. polilaktyd skrzystalizowany w procesie polimeryzacji ulegał zbyt szybkiej degradacji po stopieniu. Najlepsze wyniki uzyskano dla izotaktycznego polipropylenu (iPP), Novolen 1100N ( BASF) o MFI=11 g/10min, który rozpuszczano w gorącym oleju mineralnym a następnie strącano poprzez ochłodzenie i dodanie n-heksanu. O zmniejszonej liczbie splątania świadczą wyniki badań właściwości reologicznych; wynika z nich, że w 185°C splątania odtwarzają się w czasie 30 min.

Na podstawie wstępnych doświadczeń dobrano warunki badań krystalizacji pod wpływem ścinania. Folie do badań wytworzono ściskając proszek iPP w 50 °C aby uniknąć topnienia i krystalizacji. Następnie próbki ogrzewano do 200°C i ochładzano do 140°C, poddawano odkształceniu ścinającemu przez 10 s z szybkościami 10-40/s, po czym krystalizowano izotermicznie w tej temperaturze, w urządzeniu Linkam CSS450. Kinetykę krystalizacji badano metodą depolaryzacji światła. Dla porównania zbadano próbki skrzystalizowane i ponownie stopione, co powinno prowadzić do odtworzenia splątania.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Badania wykazały, że zmniejszenie liczby splątania prowadzi do przyspieszenia krystalizacji indukowanej ścinaniem, przy czym czas połówkowy krystalizacji znacznie mniej maleje w miarę wzrostu szybkości ścinania, od ok. 15 do 13 min, niż w przypadku polimeru ze splątaniem, od 28 do 18 min, dla szybkości ścinania, odpowiednio, od 20 do 40/s. Wyniki te wskazują, na istotny wpływ splątania na indukowaną ścinaniem krystalizację polimerów.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki badań będą przedmiotem wystąpień na konferencjach i publikacji.

## Sprawozdanie z działalności naukowej Samodzielnej Pracowni Badań Strukturalnych

### 32. Rozwój metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektrometrii mas

#### 32.1. Zastosowanie techniki HR-MAS w analizie układów fosfolipidowych.

**Cel badania:** Wykorzystanie techniki HR-MAS do badań procesów samoorganizacji układów fosfolipidowych w obecności związków biologicznie aktywnych. Wysokorozdzielcza spektroskopia z wirowaniem próbki pod kątem magicznym (HR MAS) jest techniką wykorzystywaną do badań substancji nie mieszczących się ani w kategorii ciał stałych, ani ciał płynnych. Do takich substancji zaliczają się np.: układy tworzone przez błony lipidowe. Układy takie charakteryzują się wysoką dynamiką wewnętrzną, co uniemożliwia wykorzystanie do badań klasycznych technik CP MAS.

**Opis realizowanych prac:** Badania prowadzone były we współpracy z zespołem prof. Zofii Urbańczyk-Lipkowskiej. Do badań wykorzystane zostały układy błon fosfolipidowych – DMPC oraz DMPG, w które wbudowano amfifilowe układy polipeptydowe o rozgałęzionej strukturze (peptydy dendrymerowe). Podjęto próby zmierzające do wykorzystania homo- i heterojądrowych sekwencji pulsowych używanych w badaniach układów ciekłych – COSY, TOCSY, ROESY, HSQC, HMBC – w badaniach układów ciekłokrystalicznych techniką HR-MAS.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Przeprowadzone badania dały wgląd w procesy zachodzące na granicy faz warstwa podwójna – dendrymer. Zaobserwowano zróżnicowanie stopnia penetracji dwuwarstwy fosfolipidowej w zależności od struktury winkorporowanego dendrymeru. Wykorzystane techniki umożliwiły określenie rodzaju, natury oraz miejsca oddziaływań dendrymerów z modelowymi błonami fosfolipidowymi. Ponadto wykazano, że efektywność oddziaływań dendrymer – dwuwarstwy fosfolipidowa zależy od ilości i rozłożenia dodatnio naładowanych i hydrofobowych grup funkcyjnych w strukturze dendrymeru, a także od rodzaju fosfolipidu tworzącego dwuwarstwę. Wykorzystanie do tworzenia układu fosfolipidowego perdeuterowanych cząsteczek DMPG, umożliwiło bardziej precyzyjną obserwację opisanych oddziaływań. Warto również podkreślić, że opisane podejście eksperymentalne z wykorzystaniem techniki HR MAS w badaniach tego typu układów ma charakter nowatorski.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki tych badań w formie posteru pt.: *MAS NMR study of interaction of antimicrobial peptide dendrimers with phospholipids* zostały zaprezentowane na międzynarodowej konferencji dotyczącej badań przeciwdrobnoustrojowych - International Conference on Antimicrobial Research - w Madrycie.

#### 32.2. Zastosowanie techniki HR MAS i Ultra Fast NMR w analizie mezoporowatych układów krzemowych

**Cel badania:** Celem badań było zastosowanie techniki HR MAS i Ultra Fast NMR w analizie układów immobilizowanych na powierzchni lub wewnątrz mezoporowatych krzemionek w celu śledzenia mechanizmów kontrolujących proces nanoszenia oraz uwalniania małych cząsteczek z porów tych nośników.

**Opis realizowanych prac:** Badania dotyczyły wprowadzenia kokryształu naproksenu z amidem kwasu pikolinowego w przestrzenie nanokrzemionek typu MCM-41 i SBA-15. Wykorzystując eksperymenty NMR w ciele stałym, tj.  $^{13}\text{C}$  CP MAS,  $^{13}\text{C}$  SPE MAS,  $^1\text{H}$  MAS,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY, przy rotacji 8kHz dokonano charakterystyki strukturalnej samego kokryształu, a następnie systemu utworzonego przez jego wtopienie w matryce krzemowe.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Uważna analiza otrzymanych wyników wskazuje, że utworzony kokryształ zostaje skutecznie wprowadzony jedynie w pory nanokrzemionek typu SBA-15. Kokryształ umieszczony w matrycy charakteryzował się znacznym wzrostem dynamiki. Nastąpiło również wyraźne skrócenie czasów relaksacji obserwowanych jąder, o czym świadczyła znakomita rozdzielczość sygnałów na zarejestrowanych widmach. Natomiast pory MCM-41 okazały się zbyt małe dla układu naproksen- amid kwasu pikolinowego. W tym przypadku obserwowano jedynie wprowadzenie jednego komponentu kokryształu.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki tych badań potwierdzają skuteczność metody wtapienia kokryształów w pory nieorganicznych matryc i mogą być efektywnym sposobem wprowadzania substancji farmakologicznie czynnej w systemy przenoszenia leków opartych na nanokrzemionkach.

### 33. Zastosowania spektroskopii MRJ i spektrometrii mas w badaniach materiałów polimerowych

**Cel badania:** Celem badań była analiza strukturalna i próba zdefiniowania dynamiki molekularnej oligosilsekwoksanów (POSS) z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym.

**Opis realizowanych prac:** Wybrane do badań próbki POSS-ów w każdym przypadku zawierały usieciowane klatki alifatycznym łańcuchem o zróżnicowanej ilości atomów węgla. Podstawowym narzędziem badawczym wykorzystanym do określenia parametrów strukturalnych były eksperymenty  $^{13}\text{C}$  CP MAS,  $^{29}\text{Si}$  CP MAS,  $^{13}\text{C}$  SP MAS i  $^{29}\text{Si}$  SP MAS oraz ich modyfikacje. Z wykorzystaniem eksperymentu CODEX (Centerband-Only Detection of Exchange), wg naszej wiedzy po raz pierwszy zastosowanym do pomiaru jąder krzemu ( $^{29}\text{Si}$ ), została podjęta próba zdefiniowania wolnych ruchów molekularnych w cząsteczkach oligosilsekwoksanów.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Wykonane widma pozwoliły na jednoznaczne przypisanie struktury badanym próbkom różniących się długością łańcucha alifatycznego pomiędzy klatkami POSS. Natomiast dzięki eksperymentowi CODEX możliwe było precyzyjne określenie skali czasowej procesu dynamicznego oraz topologii wolnych ruchów molekularnych klatek silsekwoksanowych w obrębie których fragmenty alifatyczne pozostawały sztywne.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Obecnie trwają dalsze prace w celu uogólnienia otrzymanych rezultatów oraz ich potwierdzenia z użyciem innych technik pomiarowych.

### 34. Spektroskopia MRJ w ciele stałym jako narzędzie w badaniach organizacji fazy substancji polidyspersyjnych

#### 34.1. Wykorzystanie spektroskopii NMR w ciele stałym w analizie procesów dynamicznych układów polimerowych

**Cel badania:** Sfinalizowano projekt dotyczący analizy procesów dynamicznych helis polilaktydowych (PLA)

**Opis realizowanych prac:** Projekt był realizowany we współpracy z grupą Prof. Dr. Kay Saalwächtera z Departament of Physics Martin-Luther University Halle w Niemczech. W ramach badań dokonano kompleksowego opisu dynamiki molekularnej z zakresu wolnych ruchów molekularnych dla układów polilaktydowych. Głównymi technikami NMR zastosowanymi do badań były pomiary czasów relaksacji  $T_1$  oraz eksperyment CODEX dla jąder  $^{13}\text{C}$ .

**Opis najważniejszych osiągnięć:** W wyniku przeprowadzonych prac udało się w sposób precyzyjny określić relację pomiędzy morfologią próbek PLA a dynamiką molekularną, w szczególności dyfuzją helis polilaktydowych pomiędzy częścią krystaliczną i amorficzną polimeru.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Wyniki badań zostały zaprezentowane na dwóch konferencjach. Był to referat pt. „NMR Crystallography and Chain diffusion in PLLA crystals as detected by Solid-State NMR” wygłoszony na zaproszenie organizatorów w ramach konferencji Euromar 2014 Magnetic Resonance Conference w Zurichu (Szwajcaria) w dniach 29 lipca – 3 sierpnia 2014 oraz komunikat „Chain diffusion in PLA crystals as detected by Solid-State NMR” przedstawiony na 8th Symposium Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences w Warszawie w dniach 24 -26 września 2014.

#### 34.2. Badania strukturalne carvedilolu z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym.

**Cel badania:** Badania strukturalne polimorficznych form carvedilolu.

**Opis realizowanych prac:** W celu wykonania badań otrzymano dwie formy carvedilolu, wg procedury opisanej w literaturze. Pod względem strukturalnym zostały one w pełni scharakteryzowane za pomocą widm  $^{13}\text{C}$  CP MAS,  $^{15}\text{N}$  CP MAS, widm korelacyjnych  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  inverse detected HETCOR, oraz rentgenografii proszkowej. Zbadano również dynamikę tych układów z wykorzystaniem metody CP-VC.

**Opis najważniejszych osiągnięć:** Dane te wraz z technikami modelowania molekularnego posłużyły do walidacji i udokładnienia istniejących struktur zdeponowanych w bazie CCSD.

**Wykorzystanie uzyskanych wyników:** Otrzymane wyniki będą podstawą publikacji dotyczącej zastosowania metod krystalografii NMR w udokładnieniu krystalograficznych rozwiązań dla polimorficznych form carvedilolu.

## **REALIZACJA GRANTÓW**

## Najważniejsze osiągnięcia 2014 roku w realizacji projektów badawczych MNiSW oraz NCN

Izolacja enancjomerów kwasu t-butylo-1-naftylotiofosfinowego w wyniku rozdziału racematu techniką HPLC na chiralnej kolumnie oraz opracowanie procedury rozdziału na enancjomery racemicznego kwasu t-butylo-p-metoksifynylotiofosfinowego poprzez diastereomeryczne sole z optycznie czynną (*R*) lub (*S*)  $\alpha$ -fenyloetyloaminą **Grant NCN nr UMO-2011/01/B/ST5/06664. Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz**

Spektroskopowa charakteryzacja fullerenu C<sub>60</sub> funkcjonalizowanego pięcioma grupami (p-toluenoulfino)metylowymi. **Grant NCN nr UMO-2011/01/M/ST5/05240. Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz**

Izolacja achiralnych i optycznie czynnych cyklicznych  $\delta$ -aminosulfotlenków jako produktów reakcji sulfonianów pochodnych sulfotlenku di(orto-hydroksymetylo)benzylowego z achiralnymi lub optycznie czynnymi aminami lub aminokwasami. **Grant NCN nr UMO-2012/06/A/ST5/00227. Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz**

Synteza szeregu siarczków 4(5)-izoselenocyjaniano-1-butylo (pentylo)-polifluoroalkilowych i polifluoroarylowych – analogów sulforafanu - i uzyskano wyniki badań biologicznych przeprowadzonych w Narodowym Instytucie Leków. Stwierdzono, że niektóre z tych związków wykazują wyższą skuteczność przeciwnowotworową na wybranych liniach komórkowych niż naturalny sulforafan. **Grant NCN: UMO-2012/05/N/ST5/00140. Kierownik projektu: mgr Tomasz Cierpiał**

Nowe podejście do procesu krystalizacji enzymów hydrolitycznych z użyciem komercyjnie dostępnych enzymów „crystallization grade”. Uzyskanie zarodków krystalicznych (mikrokryształów) enzymu. **Grant NCN OPUS nr UMO-2012/05/B/ST4/00075. Kierownik grantu: dr hab. Jarosław Błaszczuk**

Opracowano warunki syntezy tetraaldehidów (hetero)aromatycznych, substratów w syntezie związków typu helicenowego, w wyniku sprzęgania typu Suzuki-Miyaura aromatycznych i heteroaromatycznych o-dibromo dialdehydów oraz cyklicznych pochodnych o-bromoaldehidów z (hetero)aromatycznymi kwasami o-formyloboronowymi. **Grant NCN, 2012/05/N/ST5/00169. Kierownik grantu: mgr Joanna Skalik**

Stwierdzono, że użycie ultradźwięków pozwala na optymalizację procesu cyklizacji diarylometanoli oraz diarylometanów oraz prowadzenie reakcji w środowisku wodno-rozpuszczalnikowym. **Grant NCN: 2012/07/N/ST5/01985. Kierownik grantu: mgr Emilia Kowalska**

Zsyntezowano oligonukleotydy [R<sub>P</sub>-PS]- i [S<sub>P</sub>-PS]-d(GACATCACTAG) oraz serię ich P-stereozdefiniowanych analogów z wtrąconymi jednostkami LNA (2 x dA<sup>L</sup>, 2 x dC<sup>L</sup>, 2 x T<sup>L</sup>), zbadano trwałość termodynamiczną dupleksów utworzonych przez stereozdefiniowane oligonukleotydy i matryce DNA oraz RNA komplementarne w sensie oddziaływań Watsona-Cricka, oraz wyznaczono standardowe parametry termodynamiczne procesu ich dysocjacji. **Grant NCN; 2011/03/B/ST5/02671. Kierownik grantu: dr hab. Piotr Guga**

Wykazano, że dla każdego z kompleksów specyficznych analogów tRNA (Ala, Gly, His, Phe) z cytochromem C stechiometria i siła wiązania są różne, a podczas tworzenia kompleksu zmianie konformacyjnej ulegają zarówno cząsteczki RNA jak również i białka. **Grant NCN; 2011/01/B/NZ3/02090. Kierownik grantu: dr hab. Arkadiusz Chworoś**

Stosując enancjomerycznie czyste glicydole zsyntezowano dimetoksytrytylowane „nukleozydy” typu GNA (pochodne tyminy i guaniny), które przekształcono w oksatiafosfolanowe pochodne, a po ich rozdzieleniu na P-diastereoizomery i kondensacji z 5'-OH-tymidyną wykonano korelację pomiędzy ich mobilnością chromatograficzną a konfiguracją na atomie fosforu w utworzonym wiązaniu internukleotydowym, a także wykazano, że żaden z izomerów (R<sub>C</sub>R<sub>P</sub>, R<sub>C</sub>S<sub>P</sub>, S<sub>C</sub>S<sub>P</sub>, S<sub>C</sub>R<sub>P</sub>) tych związków nie jest substratem dla Nukleazy P1, a tylko dwa izomery (o konfiguracji S<sub>P</sub>S<sub>C</sub> i R<sub>P</sub>R<sub>C</sub>) są substratami dla fosfodiesterazy z jadu węża. **Grant NCN, 2011/03/B/ST5/02670. Kierownik grantu: dr Agnieszka Tomaszewska**

Wykazano, że dwa związki z grupy benzo[b]furanów i dikarboksimidów wykazują wysoką aktywność przeciwnowotworową w komórkach białaczkowych MOLT-4 i K562, poprzez indukcję apoptozy zarówno na szlaku receptorowym, jak i na szlaku mitochondrialnym, a także zmieniają profil ekspresji genów apoptotycznych w komórkach przewlekłej białaczki szpikowej K562, co zostało zbadane

metodą mikromacierzy DNA i potwierdzone metodą real-time RT-PCR. **Grant NCN, 2012/05/N/NZ7/01174. Kierownik grantu: mgr Karolina Królewska**

Zidentyfikowano kolejnych 5 związków toksycznych dla komórek nowotworowych HeLa i K562, a nietoksycznych w stosunku do linii prawidłowej HUVEC i stwierdzono, że wartości IC<sub>50</sub> (stężenie związku, dla którego obserwuje się 50% przeżywalności) dla tych związków mieszczą się w zakresie 20-100  $\mu$ M. **Grant NCN SONATA2, 2011/03/D/NZ7/02283, Kierownik grantu: Dr Monika Richert (Collegium Medicum, UMK, Bydgoszcz). Udział ze strony ZChB: mgr Karolina Królewska, mgr Julia Kaźmierczak- Barańska, dr Marcin Cieślak.**

Przeprowadzono ocenę obecności receptora P2X7 i białka Hint1 w różnych liniach komórkowych i optymalizację aktywacji receptora P2X7 w różnych warunkach i różnych liniach komórkowych w celu ustalenia jak najbardziej korzystnych warunków do dalszych badań nad desulfuracją AMPS. **Grant NCN, 2013-/09/B/ST5/03612. Kierownik grantu: dr Agnieszka Krakowiak**

Badano elementy mechanizmu desulfuracji 5-podstawionych 2-tiourydyn w warunkach fizjologicznych (we współpracy z Zespołem Prof. E. Sochackiej, PŁ) oraz opracowano efektywną metodę transformacji 2-tiourydyn w łańcuchu RNA, także podstawionych w pozycji C5 do RNA modyfikowanego rybonukleozydem pirymidynonu-4, uzyskując w ten sposób dogodne modele do badań stabilności transferowych kwasów nukleinowych w warunkach stresu oksydacyjnego. **Grant NCN, 2011/03/B/ST5/02669. Kierownik grantu: prof. dr hab. Barbara Nawrot**

Wykryształizowano dupleks i oligonukleotyd o strukturze spinki (komponenty strukturalne kompleksu DNAzym 10-23/substrat, z usuniętą pętlą katalityczną DNAzymu), jednak dla kryształu dupleksu nie zarejestrowano pojedynczych refleksów, natomiast dla kryształów DNAzymu połączonego z nicią substratu DNA z modyfikacją 2'-OMe w miejscu cięcia udało się uzyskać obiecujące wyniki dyfrakcyjne. **Grant NCN, 2012/05/B/NZ1/01661. Kierownik grantu: dr Rafał Dolot**

In order to evaluate the contribution of microRNAs transported by tumor cell derived exosomes to cancer-induced immunosuppression, they were identified by microarray analysis, partially quantified by qRT-PCR, and their potential to down-regulate the expression of proteins relevant for an anti-cancer immune response was investigated. **Grant NCN 2012/05/B/NZ2/00574. Kierownik grantu: prof. dr hab. M. Duechler**

W ramach projektu (realizowanego od września 2014r.) wykonano wstępne blokowania standardowych substratów nukleozydowych potrzebnych do otrzymania związków referencyjnych. **Grant NCN, 2013/11/B/ST5/0158. Kierownik grantu: dr Anna Maciaszek**

Otrzymano liniowe oligosilsekwoksany oraz oligocyklosiloksany z podstawnikami bocznymi będącymi pochodnymi cysteiny i glutationu oraz kwasów karboksylowych. Zbadano zdolność wybranych polimerów do tworzenia połączeń supramolekularnych oraz samoorganizacji na podłożach stałych (mika natywna i modyfikowana małowcząsteczkowymi pochodnymi kwasów karboksylowych). **Grant NCN, nr 2011/03/B/ST5/02672. Kierownik grantu: dr hab. inż. Anna Kowalewska**

Opracowano sposób wytwarzania wysoko hydrofilowych mikrosfer polisiloksanowych zawierających grupy SiOH. Stwierdzono niską adsorpcję białek do tych mikrosfer, właściwość interesującą w wypadku zastosowań medycznych. **Projekt NCN 2011/01/B/ST5/06662. Kierownik projektu: dr Witold Fortuniak.**

Otrzymano nowe katalizatory kompleksów palladu im mobilizowanego na mikrosferach polisiloksanowych i wykazano ich wysoką wydajność katalityczną w procesach uwodornienia olefin. **Projekt NCN MO-2012/07/N/ST5/01980. Kierownik projektu: dr Piotr Pospiech.**

Opracowano metodę badania reakcji kryształów koloidalnych z mikrosfer polistyren/poliglicydol zakotwiczonych w hydrożelu polimerowym na bodziec środowiska oraz zbadano relacje między ilością związanej wody a odległościami cząstek w kryształach. **Projekt MNiSzW nr 2407/B/T02/2011/40. Kierownik projektu: dr hab. Teresa Basińska**

Wyznaczono parametry wodoprzepuszczalności oraz wytrzymałościowe nowego Materiału budowlanego, jakim jest grunt hydrofobizowany. **Projekt MNiSzW nr 0904/B/H03/2011/40. Kierownik projektu: dr Jan Kurjata**

Otrzymano funkcjonalizowane silseskwioxany z ugrupowaniami karboksylowymi, aldehydowymi, hydroksylowymi oraz tiolowymi oraz zmodyfikowaną doksorubicynę (-COOH) i daunorubicynę (-CH<sub>2</sub>Br) a także (z małą wydajnością) pierwszy koniugat doksorubicyny z silseskwioxanem. **Projekt NCN UMO-2012/07/B/ST5/02603. Kierownik: prof. dr hab. Włodzimierz Stańczyk**

Zsyntetyzowano oraz zbadano jednoskładnikowe nanocząstki srebra i palladu oraz dwuskładnikowe nanocząstki w formie stopów z soli kwasów karboksylowych tych metali lub odpowiednich octanów w obecności kwasów karboksylowych, jako prekursorów atomów metalu, nową metodą redukcji. **Projekt NCN, nr NCN 2012/05/B/ST5/00366. Kierownik projektu: dr hab. Paweł Uznański**

Zbadano systematycznie morfologie oraz zachowanie makroskopowe nanokompozytów polilaktyd-organoglinka podczas rozciągania w stopie, wykazując znaczącą rolę odkształcenia oraz predkości odkształcenia, oraz wystąpienie makroskopowego rozrzedzania rozciąganiem. Stwierdzono pomijalny efekt frakcji objętościowej nanoglinki na zmianę jej orientacji podczas rozciągania. **Grant NCN nr 2011/01/B/ST8/06492. Kierownik: dr Łukasz Figiel, mgr Maja Stępień**

Zmodyfikowano fazę amorficzną polipropylenu i polietylenu wysokiej oraz niskiej gęstości poprzez usunięcie nie-polimerowych substancji zlokalizowanych w obszarach nieuporządkowanych bez naruszenia fazy krystalicznej i stwierdzono zmianę właściwości termicznych, termo-mechanicznych oraz zwiększenie intensywności zjawiska kawitacji. **Grant NCN nr 2011/03/D/ST8/04156. Kierownik grantu: dr Artur Różański**

Wytworzono próby tkanin bawełnianych z przewodzącą siecią nanorurek węglowych o oporności poniżej 1kΩ/cm<sup>2</sup>, które zostały wykorzystane do wytworzenia na ich powierzchni nanocząstek srebra metodą elektrochemiczną nadając tkaninom bawełnianym właściwości bakteriobójcze. **Grant NCN, nr 2011/03/B/ST8/06126. Kierownik: dr Tomasz Makowski, Dorota Jeziorska**

Na drodze polimeryzacji etylenu z wykorzystaniem katalizatora typu *single site* w niskiej temperaturze otrzymano polietylene z niesplątanymi makrocząsteczkami. **Grant NCN nr 2012/04/A/ST5/00606. Kierownik grantu: prof. dr hab. Andrzej Gałęski**

Określono wpływ kompleksów dendrymerów polipropylenoiminowych (PPI) z trifosforanem cytarabiny i wolnego leku - cytarabiny na komórki nowotworowe mające zmodyfikowaną aktywność transporterów błonowych (hENT – human Equilibrative Nucleoside Transporters) odpowiedzialnych za transport nukleotydów. **Grant MNiSzW N204 407740. Kierownik grantu: dr Wojciech Dąbkowski.**

Wykazano skuteczność farmakologiczną polimerowych nanokapsulek z enkapsulowanym lekiem antynowotworowym, które obok funkcji nośnika spełniają funkcję kontrastu ze względu na obecność zewnętrznej powłoki fluorescencyjnej. **Grant MNiSzW N209 762440. Kierownik grantu: dr Beata Miksa.**

Wykorzystując strategię krystalografii NMR udało się dokładnie ustalić, dotąd nie znaną, krystaliczną strukturę O-fosfo- DL-tyrozyny.

Opracowano skuteczną metodę inkorporowania leków w mezopotowate nanokrzemionki poprzez wtapianie odpowiednio przygotowanej substancji czynnej w pory matrycy i zaproponowano metodologię analizy strukturalnej, zdefiniowania oddziaływań i dynamiki molekularnej takich systemów z wykorzystaniem eksperymentów NMR w cieple stałym. **Grant NCN UMO-2011/01/B/ST4/02637. Kierownik grantu: prof. dr hab. Marek J. Potrzebowski**

Dysponując niepełnymi rozwiązaniami strukturalnymi dla złożonych układów peptydowych, takich jak Leu- i Met-Enkefalina, przy zastosowaniu metod krystalografii NMR, łączącej obliczenia teoretyczne (GIPAW) oraz zaawansowane eksperymenty NMR w cieple stałym, udało się z dużą precyzją udokładować strukturę krystaliczną badanych obiektów. **Grant NCN UMO-2011/01/N/ST4/03108. Kierownik grantu: mgr Tomasz Pawlak.**

Zaimplementowano nowoczesne sekwencje typu RNCSA, stosowane w warunkach szybkiej rotacji próbki, do określenia anizotropii przesunięcia chemicznego atomów azotu w kryształach korolu Grosa otrzymanych z różnych rozpuszczalników. **Grant NCN UMO-2011/03/N/ST4/01721. Kierownik grantu: mgr inż. Piotr Paluch.**

Zsyntezowano szereg *mezo*-podstawionych porfiryn, które następnie sfunkcjonalizowano poprzez wprowadzenie podstawników o różnym charakterze elektronowym i sterycznym w pozycję  $\beta$ . **Grant NCN UMO-2013/11/N/ST5/02040. Kierownik grantu: mgr inż. Justyna Śniechowska.**

**Inne: (FNP, NCBiR)**

Otrzymano szereg pochodnych 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanu (PTA), które zostaną zastosowane jako substraty w reakcjach enzymatycznego kinetycznego rozdziału. **Projekt FNP -POMOST/2013-8/9 Kierownik grantu: dr Małgorzata Kwiatkowska**

Otrzymano nowe ciecze jonowych (cyklicznych IL) poprzez reakcje 1-metyloimidazolu z cyklicznym dimerem, tetramerem i pentamerem epichlorohydryny oraz zbadano ich właściwości termicznych **dr Tadeusz Biedroń, prof. dr hab. Przemysław Kubisa; BIOMASA.**

Opracowano ogólną metodologię badania jakości laktydu (wytworzonego z kwasu mlekowego) metodami homo- i kopolimeryzacji **mgr Marta Socka, dr Mariusz Gadzinowski, prof. dr hab. Andrzej Duda, prof. dr hab. Stanisław Słomkowski; LACMAN**

Otrzymano modelowy oktasilseskwioksan, w którym funkcja hydroksylowa jest połączona z klatką mostkiem tioeterowym. **Projekt PBS2/A1/12/2013 z dnia 18.12.2013 r. (ID: 210366), akronim Lacman, realizator zadania dr Krystyna Różga-Wijas, Pełnomocnik Kierownika prof. dr hab. Andrzej Duda**

Opracowano metodę rentgenowskiego pomiaru orientacji płytek nanoglinki w nanokompozycie i wyznaczono za jej pomocą orientację płytek MMT w nanokompozytach PLA/MMT otrzymanych różnymi metodami przetwórstwa. (Z.Bartczak, A.Rozanski) **BIOMASA, Grant NCBiR, umowa nr POIG.01.01.02-10-123/09, Kierownik zadania prof. dr hab. Andrzej Gałęski.**

Otrzymano i zbadano kompozyty polilaktydu z napełniaczem celulozowym Arbocel. **BIOMASA, nr umowy POIG.01.01.02-10-123/09-00, PZ4, Kierownik zadania prof. dr hab. Andrzej Gałęski**

# BADANIA REALIZOWANE W RAMACH GRANTÓW

## Granty Narodowego Centrum Nauki

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/B/NZ1/01661,**

**Rozwiązanie struktury krystalicznej deoksyrybozomu 10-23 i wyjaśnienie mechanizmu jego działania**

Kierownik grantu: dr Rafał Dolot

Grant realizowany od 1.03.2013-29.02.2016

Kontynuowano próby określenia warunków krystalizacji dla dupleksu i oligonukleotydu o strukturze spinki – komponentów strukturalnych kompleksu DNAzym 10-23/substrat z usuniętą pętlą katalityczną DNAzymu. Celem tych badań było uzyskanie struktur, które będą wykorzystane do rozwiązania struktury DNAzymu metodą podstawienia cząsteczkowego. Badane kompleksy poddano próbom krystalizacji w obecności pięciu różnych systemów krystalizacyjnych. Dla obu kompleksów (dupleksu i oligomeru typu spinki) zaobserwowano tworzenie się kryształów, które początkowo były niezwykle wrażliwe na zmianę temperatury otoczenia. Po optymalizacji zaobserwowano wzrost kryształów dupleksu, które charakteryzowały się większą stabilnością i nie ulegały rozpuszczeniu. Dla otrzymanych kryształów udało się zarejestrować obrazy dyfrakcji charakterystycznej dla struktur DNA, jednak bez widocznych pojedynczych refleksów. Kontynuowano próby krystalizacji DNAzymu połączonego z nicią substratu DNA z modyfikacją 2'-OMe w miejscu cięcia, w podobnych warunkach krystalizacyjnych jak wyżej opisanego dupleksu. Zaobserwowano wzrost kryształów w zastosowanych warunkach. Dla otrzymanych kryształów przeprowadzono pomiary dyfrakcyjne, w wyniku których zarejestrowano siedem zbiorów danych. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne pozwalają przypuszczać, że otrzymanym obiektem nie jest sól użyta w warunkach krystalizacji. Obróbka danych i próba rozwiązania struktury są w toku. Przeprowadzono także próby krystalizacji DNAzymu asocjowanego z nicią RNA z wprowadzoną modyfikacją 2'-OMe w miejscu cięcia, jednak do chwili obecnej nie otrzymano kryształów.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/01/B/NZ3/02090**

**Badanie tworzenia kompleksu tRNA/cytochrom C i jego wpływ na apoptozę komórki**

Kierownik grantu: dr Arkadiusz Chworoś

Grant realizowany od 07.12.2011 do 06.12.2014

Otrzymane w 2013 roku kompleksy specyficznych analogów tRNA (Ala, Gly, His, Phe) z cytochromem C zbadano pod kątem zmiany migracji na żelu poliakrylamidowym i techniką dichroizmu kołowego (CD). Wykazano, że dla każdego z kompleksów stechiometria i siła wiązania są różne. Dodatkowo podczas tworzenia kompleksu zmianie konformacyjnej ulegają zarówno cząsteczki RNA jak również i białko. Obie techniki potwierdziły, iż najsilniejsze kompleksy powstają w przypadku analogu tRNA<sup>Gly</sup> i tRNA<sup>Phe</sup>, natomiast najsłabsze w przypadku tRNA<sup>His</sup>. Przeprowadzono również optymalizację warunków do pomiarów poziomu indukcji apoptozy w warunkach in-vitro w obecności i przy braku tRNA poprzez pomiar poziomu aktywacji kaspazy-9 we frakcjach cytozolowych.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/B/ST5/02671**

**Stereozdefiniowane tiofosforanowe analogi DNA zawierające wtrącone jednostki nukleozydowe typu LNA - synteza i właściwości kompleksów utworzonych z matrycami DNA i RNA**

Kierownik grantu: dr hab. Piotr Guga

Grant realizowany od 29.08.2012 do 28.08.2015

Zsyntezowano 3'-O-(2-tio-4,4-pentametyleno-1,3,2-oksafosforanowe) pochodne trzech odpowiednio blokowanych nukleozydów (T, dC<sup>Bz</sup>, dA<sup>Bz</sup>). Opracowano warunki ich rozdzielania na P-diastereoizomery w skali preparatywnej z wykorzystaniem techniki HPLC. Zoptymalizowano warunki syntezy oligonukleotydów na nośniku stałym. Zsyntezowano tiofosforanowe dinukleozydy dA<sup>LNA</sup><sub>PS</sub>T oraz określono konfigurację absolutną na atomie fosforu wykazując, że izomer *fast* jest prekursorem wiązania internukleotydu o konfiguracji R<sub>p</sub>. Zsyntezowano referencyjne oligonukleotydy [R<sub>p</sub>-PS]- i [S<sub>p</sub>-PS]-d(GACATCACTAG) oraz serię ich analogów (także P-stereoizomery) z wtrąconymi jednostkami LNA (2 x dA<sup>L</sup>, 2 x dC<sup>L</sup>, 2 x T<sup>L</sup>), których struktury potwierdzono techniką MALDI TOF MS, a czystość zweryfikowano metodą PAGE. Zbadano

trwałość termodynamiczną dupleksów utworzonych przez stereozdefiniowane oligonukleotydy i komplementarne matryce DNA oraz RNA, oraz wyznaczono standardowe parametry termodynamiczne procesu ich dysocjacji. Manuskrypt publikacji w przygotowaniu.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/B/ST5/02670**

**Stereozdefiniowane tiofosforanowe Glikolowe Kwasy Nukleinowe (GNA) - synteza i właściwości fizykochemiczne**

Kierownik grantu: dr Agnieszka Tomaszewska

Grant realizowany od 29.08.2012 do 28.08.2015

Stosując enancjomerycznie czyste glicydole zsyntezowano dimetoksytrytylowane „nukleozydy” typu GNA ( $^{DMT}GC^{Bz}$  i  $^{DMT}GT$ ), które przekształcono w oksatiafosforanowe pochodne  $^{DMT}GC^{Bz}-OTP$  i  $^{DMT}GT-OTP$ . Pochodne te rozdzielono chromatograficznie na P-diastereoizomery. Metodą chemiczną wykonano korelację pomiędzy ich mobilnością chromatograficzną a konfiguracją na atomie fosforu w utworzonym wiązaniu internukleotydowym  $GC_{PS}T$  i  $GT_{PS}T$ . Zbadano specyficzność substratową nukleazy P1 i fosfodiesterazy z jadu węża wobec diastereomerów  $GT_{PS}T$  i  $GC_{PS}T$ . Żaden z izomerów ( $R_C R_P$ ,  $R_C S_P$ ,  $S_C S_P$ ,  $S_C R_P$ ) tych związków nie jest substratem dla Nukleazy P1. Tylko dwa izomery związków  $GT_{PS}T$  i  $GC_{PS}T$  o konfiguracji  $S_P S_C$  i  $R_P R_C$  są substratami dla fosfodiesterazy z jadu węża. Zaskakującym jest fakt, że fosfodiesteraza hydrolizuje izomer  $S_P$ . Jego wyjaśnienie wymaga dodatkowych badań (analiza rentgenostrukturalna i modelowanie komputerowe).

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/B/ST5/02669**

**Badania desulfuracji 2-tiourydyn w kontekście uszkodzeń tRNA w warunkach stresu oksydacyjnego**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Barbara Nawrot

Grant realizowany od 05.09.2012 do 04.09.2015

Kontynuowano realizację badań w ramach ww. projektu. Przeprowadzono badania fizykochemiczne powinowactwa modelowych RNA zawierających modyfikowane nukleozydy (ASL-U, ASL-S2U i ASL-H2U), w zależności od podstawnika w pozycji C5, do komplementarnego kodonu (NNA i NNG) (MST). Zastosowano tutaj metodę termoforezy (MST), badania przeprowadzono na aparacie Monolith NT.115 w IBB W-wa. W pierwszej serii pomiarów wykazano, że zastosowane modele oddziałują ze sobą w sposób niespecyficzny (obserwowano stopniowe obniżanie się fluorescencji próbki wraz ze zmniejszającym się stężeniem liganda, wzmocnienie fluorescencji przy najwyższym stężeniu liganda). W kolejnej serii pomiarów, po dodaniu detergentu Tween20 do buforu, uzyskano znaczne zmniejszenie oddziaływań niespecyficznych, co pozwoliło na wyznaczenie stałej dysocjacji dla badanego modelu oddziaływań ASL:CLS. Pomiary te wymagają dalszej optymalizacji i będą kontynuowane w kolejnym roku.

Kolejnym zadaniem była izolacja i charakterystyka cząsteczek tRNA zawierających modyfikowane nukleozydy w pozycji wahadłowej z komórkowego RNA za pomocą specyficznych sond oligonukleotydowych. Izolację tRNA<sup>Lys</sup> z bakterii *E. coli* wykonano zgodnie z wcześniej opublikowaną procedurą. Uzyskano mikrogramowe ilości tRNA, które zidentyfikowano jako tRNA<sup>Lys</sup> metodą hybrydyzacji Northern blot. W dalszych badaniach przeprowadzona hodowla drożdży *Saccharomyces cerevisiae* i izolacja drożdżowego tRNA<sup>Glu</sup>. Modele tRNA zostaną wykorzystane do analizy składu tRNA metodą MS<sup>n</sup>, dla opracowania warunków analizy tRNA po wywołaniu w komórce stresu oksydacyjnego.

W roku sprawozdawczym zakończono badania termodynamiczne dupleksów RNA modyfikowanych resztą U, S2U lub H2U za pomocą metody mikrokalorymetrycznej DSC (we współpracy z Dr Romanem Szczepanowskim) i uzupełniono badania modelowania komputerowego par U-A, S2U-A i H2U-A oraz U-G, S2U-G i H2U-G (we współpracy z prof. Markiem Cyprykiem). Stosowną publikację przesłano do Redakcji specjalistycznego czasopisma.

Kontynuowano także badania mające na celu opracowanie efektywnej metody transformacji oligonukleotydów RNA zawierających 2-tiourydynę (S2U) do produktów desulfuracji typu H2U-RNA. Wykorzystując równolegle prowadzone badania (z Dr Genevieve Pratviel, Tuluza) nad uszkodzeniami oksydacyjnymi reszt guanozyn w oligonukleotydach o strukturze spinki, wykazano metodą MALDI-TOF MS, że dla niektórych oligonukleotydów, oprócz desulfuracji S2U do H2U zachodzi również oksydacja guanozyny do produktu G+34. Zoptymalizowano warunki desulfuracji dla 10 modelowych oligonukleotydów przeprowadzając je z wydajnością >95% w pożądaną H2U-RNA (publikacja w przygotowaniu). Wykazano

również, że S2U w dupleksie RNA w opracowanych warunkach desulfuracji jest ilościowo przekształcana w H2U.

Ponadto, we współpracy z prof. Elżbietą Sochacką współwykonawczynią ww. projektu (w ramach konsorcjum) kontynuowano badania nad mechanizmem desulfuracji 5-podstawionych 2-tiourydyn na poziomie nukleozydu i wykazano wpływ podstawnika w pozycji C5 na preferowany kierunek transformacji S2U, albo do H2U albo do U. Dodatkowo, przeprowadzono efektywną transformację 2-tiourydyny w 2-selenourydynę poprzez S-geranylową pochodną S2U i jej nukleofilowe podstawienie z  $\text{SeH}^-$  (publikacja w *Bioorg. Chem.* 2014). Realizacja projektu przebiegła zgodnie z harmonogramem.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/B/ST5/00364**

**Barwienie membran komórkowych za pomocą ologoelektrolitów fenylenowinylenowych.**

Kierownik grantu: dr Arkadiusz Chworoś

Grant realizowany od 22.03.2013 do 21.03.2015

Zsyntetyzowano serię nowych pochodnych posiadających w swojej strukturze szkielet naftalenowo-winylenowy. Dla otrzymanych związków określono toksyczność w liniach komórkowych nowotworowych (HeLa, K562), w jednej linii nienowotworowej 293T i w linii prawidłowej HUVEC. Przeprowadzono również pomiary absorpcji i fluorescencji, co pozwoliło na wyselekcjonowanie najlepszych kandydatów do zastosowania jako barwników błon komórkowych. Wykonano wstępne badania wybarwiania komórek ssaczy (HeLa, 293T) jak również badania kolokalizacji z dostępnymi komercyjnie barwnikami fluorescencyjnymi MitoTracker® (wybarwiający mitochondria), ER-Tracker™ Red (siateczka śródplazmatyczna).

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/B/NZ2/00574.**

**Analiza udziału mikroRNA z egzosomów pochodzenia nowotworowego w rozwoju immunosupresji  
MicroRNAs in tumor-derived exosomes: possible contribution to cancer immune suppression**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Markus Duechler.

Grant realizowany od 12.03.2013 do 11.03.2016

The major aim of the project is to evaluate whether microRNAs (miRNAs) which are transported by tumor-derived exosomes contribute to cancer-induced immunosuppression. As miRNAs are potent regulators of cellular processes including the activation, maturation and differentiation of immune cells, it is reasonable to assume that at least in some cases cancer-derived exosomal miRNAs function to manipulate the immune system towards the induction of tolerance.

a) Microarray analysis of miRNAs in exosomes derived from melanocytes and a new ovarian cancer cell line  
Isolation of exosomes was performed from the supernatants of an ovarian cancer cell line cultured in normoxic and hypoxic conditions, as well as under oxidative stress and low pH. Exosomes were characterized by flow cytometry. miRNA was analysed on microarrays which contained approximately 2000 probes. In normoxic conditions, 126 miRNAs could be detected in the exosomes. Of these, 7 were expressed only in normoxic conditions. 67 miRNAs were found down-regulated in hypoxic conditions (fold change > 2), but not any miRNA showed upregulation under hypoxia. 4 miRNAs were specific for oxidative stress, and 6 miRNAs were identified only in acidic conditions.

The previous year microarray analysis done in the for melanoma derived exosomes was complemented by determination of miRNAs present in exosomes from melanocytes, the normal counterparts of melanoma cells. 114 miRNAs were identified in melanocyte exosomes, from which 13 were exclusively expressed in the non-cancerous cells. The results were used to select potential miRNA-target mRNA pairs for further analysis.

b) Validation of microarray results by qRT-PCR

Exosomes were isolated from the cell culture supernatant of normal melanocytes (grown at the UMed), two melanoma cell lines, one ovarian cancer cell line (own), and a leukemic cell line cultured in normoxic and hypoxic conditions, under oxidative stress and low pH. Exosomes were characterized by flow cytometry. Small RNAs were isolated from several samples. 32 miRNAs were selected based on their potential to target mRNAs coding for proteins participating in immune reactions. For each of them, one primer was designed and synthesized, a universal primer was used for the synthesis of the second strand in qRT-PCR reactions. Reaction conditions were established and optimized for 18 miRNAs so far.

c) Down-regulation of target proteins by miRNAs transferred through exosomes

To demonstrate that miRNAs transported by exosomes are actually reducing the amount of their target proteins, cell culture cells were incubated with various concentrations of exosomes for one to five days. The

expression of possible target proteins was analysed by Western blotting and flow cytometry. The expression of NFAT5, a widely expressed protein important for T cell activation, was detected by Western blotting. To examine the influence of exosomal miRNAs on the differentiation and activation of antigen presenting cells, the monocytic THP-1 cell line was used. Differentiation into dendritic cells or macrophages was induced in vitro in the presence or absence of exosomes. The differentiation/activation status was assessed by the expression of characteristic surface markers including MHC class I and class II molecules, CD11b, CD11c, CD14, CD15, CD40, CD47, CD80, CD86, and CD163. In addition, the production of three cytokines (IL-12, IL-6 and VEGF) were measured in the supernatant of cell cultures by antibody-based bead arrays and flow cytometry. IL-12 is required for an efficient cytotoxic T cell response, VEGF has immunosuppressive activity and IL-6 is a tumor supportive inflammatory cytokine. After many ineffective trials, conditions could be finally found in which a very significant downregulation of proteins crucial for antigen presentation and T cell activation could be demonstrated. These very important results are a strong indication that the basic hypothesis of the whole project is correct.

**Grant NCN PRELUDIUM, nr umowy: DEC-2012/05/N/NZ7/01174**

**Związki o potencjalnych właściwościach przeciwnowotworowych z grupy pochodnych benzo[b]furanów i dikarboksyimidów - badanie mechanizmu działania w komórkach ludzkich.**

Kierownik grantu: mgr Karolina Królewska

Grant realizowany od 28.02.2013 do 27.02.2015

W roku sprawozdawczym kontynuowano realizację projektu prowadząc zaawansowane badania na uprzednio wyselekcjonowanych związkach z grupy benzo[b]furanów i dikarboksyimidów o silnej aktywności przeciwnowotworowej. Wykazano, że dwa z tych związków inicjują w komórkach białaczkowych MOLT-4 i K562 proces apoptozy (zarówno fazę wczesną, jak i późną apoptozy), poprzez potwierdzoną zwiększoną ekspozycją fosfatydyloseryny na powierzchni tych komórek (technika FACS). Związki te indukują apoptozę zarówno na szlaku receptorowym (aktywacja kaspazy 8), jak i na szlaku mitochondrialnym (aktywacja kaspazy 9). Komórki MOLT-4 są znacznie bardziej wrażliwe na indukcję apoptozy w obecności badanych związków, niż komórki K562. Badane związki zmieniają profil ekspresji genów apoptotycznych w komórkach przewlekłej białaczki szpikowej K562. W obecności tych związków wzrasta ekspresja genów BAX, BAD, BID, BAK, BIM, PUMA, NOXA, Smac/DIABLO, APAF1, uczestniczących w szlaku mitochondrialnym apoptozy. Ponadto, związki te powodują wzrost ekspresji genów TNFRSF 10A, TNFRSF 10B, TNFRSF 21, CASP8, CASP10, które uczestniczą w szlaku receptorowym apoptozy. Badania przeprowadzone za pomocą techniki real-time RT-PCR potwierdziły, iż w obecności tych dwóch związków w komórkach białaczkowych K562 dochodzi do wzrostu poziomu ekspresji genów proapoptotycznych zaangażowanych w szlak mitochondrialny (BAX, PMAIP1, HTRA2) i szlak receptorowy apoptozy (TNFRSF 10B, ESRRBL1). Nie udało się zidentyfikować białek komórkowych (komórki K562) wiążących badane związki. Badania przeprowadzono za pomocą metody DARTS. Otrzymane wyniki stanowią podstawę do przygotowanej do wysłania publikacji.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/01/B/ST5/06664**

**Nowe optycznie czynne tio i selenokwasy fosfinowe jako chiralne odczynniki solwujące w spektroskopii NMR, ligandy w kompleksowych połączeniach z wybranymi związkami metaloorganicznymi oraz organokatalizatory**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz

Grant realizowany od 01.12.2011 do 30. 11.2014

W roku sprawozdawczym kontynuowano eksperymenty nad opracowaniem metody rozdzielania racemicznego kwasu t-butylo-1-naftylotiofosfinowego poprzez tworzenie diastereomerycznych soli z enancjomerami szeregu optycznie czynnych amin i aminoalkoholi i ich rozdział przez krystalizację lub procedury chromatograficzne. Wszystkie zrealizowane eksperymenty dostarczały praktycznie równomolowych ilości obydwu diastereomerów. Czyste enancjomery tego tiokwasu otrzymano prowadząc rozdział mieszaniny racemicznej techniką semipreparatywnej wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) na kolumnach chromatograficznych z optycznie czynnymi wypełnieniami. Opracowano procedury syntezy racemicznych kwasów: t-butylo-p-metoksyfenylofosfinowego, t-butylo-p-metoksyfenyloselenofosfinowego, t-butylo-p-trifluorometylofenylofosfinowego oraz t-butylo-(1-naftylo)-selenofosfinowego. Opacowano procedury rozdzielania na enancjomery dwóch pierwszych kwasów poprzez tworzenie diastereomerycznych soli z enancjomerami [(R) lub (S)] optycznie czynnej  $\alpha$ -fenyloetyloaminy. Opracowano warunki oznaczania nadmiaru enancjomeryczny kwasu t-butylo-p-metoksyfenylofosfinowego techniką HPLC. Czyste enancjomery kwasów t-butylo-p-metoksyfenylofosfinowego i t-butylo-1-naftylotiofosfinowego wykorzystano jako chiralne odczynniki solwujące w oznaczeniach nadmiarów enancjomerycznych wybranych związków modelowych techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Zostały również podjęte próby syntezy kwasu t-butylo-(9-

antraceno)tiofosfinowego – nie doprowadziły one do syntezy oczekiwanego produktu, ponieważ nie otrzymano produktu pośredniego (odpowiedniego fosfinotlenku). Podjęte zostały próby syntezy optycznie czynnego tlenku drugorzędowej fosfiny t-butylo-1-naftylowej przy wykorzystaniu jako chiralnego związku pośredniego diastereomerycznej mentylowej pochodnej, (MentylO)P(Nph)(O)H.

#### **Grant NCN, nr umowy: 2011/01/M/ST5/05240**

#### **Syntezy i badania strukturalne nowych "chiralnych materiałów" oparte na funkcjonalizowaniu fulerenu C<sub>60</sub> podstawnikiem posiadającym stereogeniczny heteroatom**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz

Grant realizowany od 19.12. 2011 do 18.12. 2014

W kolejnym okresie realizacji grantu (01. 01-31. 12. 2014) pojęto kolejne próby funkcjonalizacji fulerenu C<sub>60</sub>. Wykonane eksperymenty są zestawione poniżej:

- 1) prowadzone w benzenie w temperaturze pokojowej rodnikowe (UV) reakcje fulerenu C<sub>60</sub> z disulfidem t-butylofenylofosfinylowym w celu otrzymania fulerenu C<sub>60</sub> funkcjonalizowanego dwoma ugrupowaniami t-butylofenylofosfinylowymi. Analiza techniką <sup>31</sup>P- NMR wykazała jedynie obecność wyjściowego disulfidu w surowych produktach reakcji
- 2) prowadzone w benzenie w temperaturze pokojowej rodnikowe (UV) reakcje fulerenu C<sub>60</sub> z disulfidem t-butylofenylofosfinylowym w obecności diselenku difenyłu jako katalizatora. Zaobserwowano nieoczekiwaną reakcję tworzenie polifenylowych pochodnych fulerenu C<sub>60</sub>. Analogiczne produkty zaobserwowano w rodnikowych reakcjach fulerenu C<sub>60</sub> z diselenkiem difenyłu.
- 3) prowadzone próby reakcji cykloadycji 2+2 lub/i 4+2 pomiędzy fullerem C<sub>60</sub> i 4-[(t-butylosulfinylo)buta-1,3-dienylo]benzenem. Zaobserwowano tworzenie oczekiwanych produktów reakcji ( detekcja oparta na analizie widm MS i <sup>1</sup>H NMR) które ulegały jednak rozkładowi przy próbach izolacji
- 4) prowadzone w glowboxie reakcje fulerenu C<sub>60</sub> z generowanym in situ anionem racemicznego fosfinotlenku t-butylofenyloвого dostarczyły mieszaniny bis- i tris(t-butylofenylofosfinylo)tetra(heksa)hydrofulerenu (70%) oraz bis- i tris O-(t-butylofenylofosfinylo)tetra(heksa)hydrofulerenu ( 30%)
- 5) prowadzone w glowboxie reakcje fulerenu C<sub>60</sub> z generowanym in situ anionem sulfotlenku p-tolilowo-metylowego dostarczyły jako jedynego produktu reakcji pentakis(p-tolilosulfinylometylo)dekahydrofulerenu (bez względu na ilość użytych do reakcji molowych równoważników anionu )

#### **Grant NCN PRELUDIUM, nr umowy: 2012/05/N/ST5/00140**

#### **Opracowanie metod syntezy fluorowanych izoselenocyjanianowych analogów sulforafanu o spodziewanej zwiększonej aktywności przeciwnowotworowej**

Kierownik grantu: mgr Tomasz Cierpień

Grant realizowany od 19.03. 2013 do 18.03.2016

W roku 2014 badania skoncentrowane były na przeprowadzeniu syntezy izoselenocyjanianowych analogów sulforafanu, których synteza polegała na poddaniu N-(bromoalkilo)-ftalimidu reakcji z dostępnymi handlowo fluorowanymi tiolami, usunięciu bloku ftalimidowego za pomocą hydrazyny, potraktowaniu otrzymanego sulfidu mrówczanem etylu, a następnie trifosgenem i sproszkowanym selenem. Otrzymano:

- siarczek 4-izoselenocyjaniano-1-butylo-pentafluorofenyłowy,
- siarczek 5-izoselenocyjaniano-1-pentylo-pentafluorofenyłowy,
- siarczek 4-izoselenocyjaniano-1-butylo-4'-fluorofenyłowy,
- siarczek 5-izoselenocyjaniano-1-pentylo-4'-fluorofenyłowy,
- siarczek 4-izoselenocyjaniano-1-butylo-4'-(trifluorometylo)-2',2',3',3'-tetrafluorofenyłowy,
- siarczek 5-izoselenocyjaniano-1-pentylo-4'-(trifluorometylo)-2',2',3',3'-tetrafluorofenyłowy.

Podjęto próby otrzymania odpowiednich sulfotlenków z wykorzystaniem standardowych środków utleniających jak również z zastosowaniem peroksydaz, jednak próby te nie prowadziły do otrzymania żądanych produktów.

Otrzymane związki przekazano do Narodowego Instytutu Leków w celu zbadania ich właściwości przeciwnowotworowych.

Rozpoczęto prace nad syntezą kolejnych izoselenocyjanianowych analogów sulforafanu, zawierających inne podstawniki fluoroorganiczne (3,3-(trójfluorometylo)-fenyłowy oraz 4-fluorobenzylowy). Otrzymano odpowiednie sulfotlenki alkiloftalimido-fluoroaryłowe.

Dodatkowo przeprowadzono syntezę sulfotlenku 4-izotiocyjaniano-1-butylo-metylowego (sulforafanu) oraz sulfotlenku 5-izotiocyjaniano-1-pentylo-metylowego dla NIL.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/B/ST5/00738**

**Nowe podejście do syntezy fosfonowych analogów lignanów. Totalna synteza kwasu fosfonoturiferowego**

Kierownik grantu: dr Marek Koprowski

Grant realizowany od 04.03.2013 do 03.03.2016

Celem badań było opracowanie nowej metodologii syntezy 2-fosforylo-1,2,3,4-tetrahydronaftalenów i 2,3-difosforylo-1,2,3,4-tetrahydronaftalenów na drodze reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy podstawionymi izobenzofuranami i aktywowanymi alkenylo- i alkinylofosfonianami oraz fosfinotlenkami. W ramach realizacji projektu zbadano reakcje Dielsa-Aldera różnorodnie podstawionych izobenzofuranów z szeregiem niesymetrycznie podstawionych dienofili. Stwierdzono, że reakcje Dielsa-Aldera z udziałem różnorodnie podstawionych izobenzofuranów przebiegają stereo- i regioselektywnie oraz prowadzą do otrzymania odpowiednich cykloadduktów z dobrymi wydajnościami. Stwierdzono także, że otrzymane produkty można łatwo modyfikować i funkcjonalizować w następnych reakcjach (np. wodorolizy, eliminacji, hydrolizy, HWE). Otrzymane związki (2-fosforylo-1,2,3,4-tetrahydronaftaleny i 2,3-difosforylo-1,2,3,4-tetrahydronaftaleny) będą wykorzystane w następce w m. in. w totalnych syntezach związków aktywnych biologicznie z grupy lignanów.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/B/ST4/00075**

**Badania strukturalne kompleksów enzymów hydrolitycznych z substratami heteroorganicznymi i ich analogami**

Kierownik grantu: dr hab. Jarosław Błaszczak

Grant realizowany od 04.03.2013 do 03.03.2016

W roku sprawozdawczym kontynuowane były krystalizacje komercyjnie dostępnych enzymów, które używane były w przeprowadzanych w naszym Zakładzie reakcjach chemicznych (lipazy CRL, CAL-B, AH-Amano, AK-Amano, Candida cylindracea). Wykonane zostały testowe próby dyfrakcji otrzymanych kryształów pochodzących z różnorodnych warunków krystalizacji. We wszystkich przypadkach okazało się, że wykrystalizowały jedynie czyste sole będące składnikami mieszanin krystalizacyjnych, i w konsekwencji nie otrzymano kryształu białka.

Zakupiono, w amerykańskiej firmie Hampton Research, gotową do krystalizacji ('crystallization grade') lipazę CAL-B i rozpoczęto prace krystalizacyjne metodami dyfuzji par w wiszących kroplach. Prace zaczęte zostały od warunków krystalizacji podanych przez producenta. Krystalizacje te, przy użyciu roztworów sporządzonych z dostępnych w naszej jednostce i nowo zakupionych reagentów, nie doprowadziły do uzyskania kryształów o zadowalającej jakości. Zaobserwowano, że tworzą się zarodki krystalizacji lub skupiska mikrokryształów w postaci bardzo cienkich igieł a nie pożądaných dużych monokryształów.

Obecnie, prace krystalizacyjne lipazy CAL-B prowadzone są w Pracowni Badań Strukturalnych Instytutu Biochemii Technicznej Politechniki Łódzkiej. Pracownia ta posiada specjalnie przeznaczone, do celów przygotowania i prowadzenia krystalizacji, pomieszczenie o stałej temperaturze i kontrolowanej wilgotności powietrza. Krystalizacje były prowadzone, we wstępnej fazie, z użyciem składników krystalizacyjnych podanych przez producenta.

Ponieważ sprawdzony stan czystości i homogenności zakupionego białka nie budził zastrzeżeń, obecnie poszukiwane są inne warunki krystalizacji niż podane przez producenta. Zakupiony, z funduszy projektu, specjalistyczny sprzęt komputerowy i oprogramowanie, pozwoliły na przeprowadzenie, interesujących zdaniem kierownika, eksperymentów w ramach projektu, polegających na zbadaniu wpływu użycia niewłaściwego heteroatomu (selenu zamiast siarki i vice versa) w obliczeniach krystalograficznych, na proces udokładniania struktury. W przeprowadzonych eksperymentach autor wykazał, że uściślanie struktury z niewłaściwym (błędnie założonym) typem atomu prowadzi nie tylko do drastycznego pogorszenia statystyki i wartości uściślanych parametrów, ale także do nienaturalnych zmian w rozmiarach elipsoid drgań termicznych tych atomów. Wyniki tych prac oraz rozważania autora zostały opublikowane w artykule opublikowanym w Biochem. Anal. Biochem. 3, 155 (2014).

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/N/ST5/00169**

**Nowe podejście do syntezy nieliniowo skondensowanych policyklicznych węglowodorów (hetero)aromatycznych z użyciem (hetero)aromatycznych di- i tetraaldehidów jako prekursorów**

Kierownik grantu: mgr Joanna Skalik

Grant realizowany od 18. 03. 2013 do 17. 03. 2015

W ramach realizacji projektu opracowano warunki reakcji sprzęgania typu Suzuki-Miyaura aromatycznych orto-bromo aldehydów i aromatycznych kwasów orto-formyloboronowych oraz syntezy cyklicznych pochodnych orto-bromoaldehydów, w wyniku nowej modyfikacji wewnętrzzastępczkowej reakcji cyklizacji typu Friedla-Craftsa zablokowanych orto-acetał diarylometanoli. Trwają badania nad opracowaniem warunków reakcji sprzęgania McMurry grup formylowych, w obecności chlorku tytanu (IV), prowadzącej do związków typu helicenowego.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/06/A/ST5/00227**

**Nowe katalizatory metaloorganiczne i/lub organokatalizatory oparte na połączeniach ze stereogenicznym hiperwalentnym lub/i tetrakoordynacyjnym heteroatomem**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Józef Drabowicz

Grant realizowany od 29. 04. 2013 do 28. 04. 2017

W roku 2014 realizowano badania mające na celu:

a) syntezę tert-butylo(tio)fosfonianów 1,1'-binaftylo-2,2'-diylu. Pochodne te otrzymane zostały w wyniku kondensacji tert-butylochlorofosfiny z enancjomerycznie czystym BINOL-em w obecności zasady i następczej reakcji utlenienia lub odpowiednio sulfuryzacji zgenerowanego in situ fosfoninu. Następnie zbadana została reaktywność tych produktów względem wybranych nukleofilów. W tym celu przeprowadzone zostały reakcje testowe (tio)fosfonianów pochodnych BINOL-u z odczynnikami magnezo- i litoorganicznymi. Tylko w przypadku fosfonianu 1,1'-binaftylo-2,2'-diylu w wyniku nukleofilowego otwarcia pierścienia za pomocą 2-tienylolitu otrzymano produkt: tert-butylofenylofosfinian 2-hydroksy-1,1'-binaftylo-2'-ylu w formie mieszaniny diastereoizomerów. Pojedynczy diastereoizomer został wyizolowany na drodze chromatografii, analiza struktury tego związku wskazała, że jest to związek inkluzyjny z eterem dietylowym. Świadczy o tym fakt, że widmie  $^1\text{H-NMR}$  zaobserwowano magnetyczną nierównocенność protonów grupy  $\text{CH}_2$  eteru, co oznacza że protony te w utworzonym kompleksie są protonami diastereotopowymi. Możliwość zastosowania fosfonianu i tiofosfonianu 1,1'-binaftylo-2,2'-diylu, jako chiralnych ligandów prześledzono na przykładzie enancjoselektywnych reakcji addycji nukleofilowych do prochiralnych aldehydów. W przeprowadzonych reakcjach addycji dietylocynku do aldehydów z zastosowaniem katalitycznych ilości fosfonianu nie obserwowano indukcji asymetrycznej, a produkty otrzymano z niską wydajnością. W przypadku reakcji addycji związków magnezoorganicznych do aldehydów, użycie chiralnych ligandów nie przyniosło oczekiwanych efektów. (Tio)fosfoniany pochodne BINOL-u znalazły zastosowanie jako katalizatory. Ich katalityczna aktywność zbadana została w reakcjach addycji fosforynu dietylowego do sulfonimin. W obecności tych katalizatorów czas reakcji skrócono z 7 dni do kilku-kilkunastu godzin.

b) syntezę niesymetrycznych tiomoczników pochodnych optycznie czynnej (S)-2-pirydyloetyloaminy. Próby syntezy izotiocyjanianu 2-pirydyloetyloaminy kończyły się niepowodzeniem (następowała cyklizacja), dlatego reakcje były prowadzone z użyciem izotiocyjanianów innych amin (sec-butyloamina,  $\alpha$ -fenyloetyloamina,  $\alpha$ -naftyloetyloamina, anilina, 1-naftyloamina, 3,5-bis(trifluorometylo)anilina). Otrzymano szereg niesymetrycznych tiomoczników, które okazały się nieskuteczne w reakcjach asymetrycznych (wyd. ok. 10%, ee ok. 20%).

c) chiralnych katalizatorów zawierających w swojej strukturze D- lub L-prolinol. Zostały one przetestowane w kilku reakcjach asymetrycznych: addycji dietylocynku do benzaldehydu (wyd.>85%, ee>80%), reakcji aldolowej (wyd. 45 %, ee >90%) i reakcji Mannicha (wyd.>90%, ee>95%). Wyniki opisano i wysłano do czasopisma Tetrahedron (J. Chrzanowski, M. Rachwalski, A. M. Pieczonka, S. Leśniak, J. Drabowicz, P. Kielbasiński, „Highly efficient chiral polydentate sulfinyl catalysts containing prolinol moiety”)

d) próby syntezy aza-spirosulfuranów, które miały się tworzyć w reakcji diestrów kwasów sulfonowych prochiralnego sulfotlenku bis(2-hydroksymetylofenylowego). Został on otrzymany na drodze kilkietapowej syntezy: 1) Alkohol o-bromobenzylowy został zablokowany w reakcji z DHP w obecności katalitycznej ilości PPTS-u, 2) przekształcenie bromku w związek Grignarda i reakcję z siarczynem dimetylu, 3) odblokowanie grupy hydroksylowej w etanolowym roztworze PPTS-u. Okazało się, że następuje cyklizacja do związku o ośmioczłonowym pierścieniu heterocyklicznym. Zostało to potwierdzone analizą rentgenograficzną związku powstałego z t-butyloaminy. Otrzymano kilka tego typu związków, zawierających w swojej strukturze chiralne/achiralne aminy (t-butyloaminę, n-heksyloaminę,  $\alpha$ -fenyloetyloaminę, leucinol, 2-pirydyloetyloaminę, cis-myrtanyloaminę, 2-amino-1-[4-(metylotio)fenylo]-1,3-propanodiol,  $\alpha$ -naftyloetyloaminę). Reakcje zachodziły z dobrymi wydajnościami (60-90%).

e) syntezę cyklicznych układów diazakarbenowych NCN, funkcjonalizowanych podstawnikiem ze stereogenicznym atomem fosforu, w celu otrzymania nowej grupy optycznie czynnych analogów katalizatorów Grubbsa II generacji. Optycznie czynny fosfinotlenek tert-butylofenyloowy został przekształcony w anion w reakcji z wodorkiem sodu, a następnie dodawano o-chloronitrobenzen. Pożądany produkt wyizolowano z bardzo niską wydajnością (ok.10%). W celu zwiększenia wydajności przeprowadzono próbę syntezy orto-(t-butylofenylofosfinylo)aniliny w kilku reakcjach sprzęgania o-jodoaniliny i fosfinotlenku t-butylofenyloowego. Pierwsza z nich przebiegała w obecności jodku miedzi (I) (5%-mol) i DMEDA (30%-mol). Otrzymano pożądany produkt z dobrą wydajnością chemiczną (ok. 80%), jednakże w postaci mieszaniny racemicznej. Reakcja sprzęgania z zastosowaniem sześciowodnego chlorku niklu(II), pyłu cynkowego i 2,2'-bipirydyny nie zachodziła. Kolejnym testowanym katalizatorem był kompleks palladu(0) z trifenylfosfiną. Pozwolił on na otrzymanie orto-(t-butylofenylofosfinylo)aniliny z bardzo dobrą wydajnością (88%), jednakże podczas reakcji produkt częściowo racemizował (ee 68%). Warunki reakcji będą optymalizowane. Podjęte zostały próby otrzymania 1,3-N,N"-di(t-butylofenylofosfinylo)diazacyklopentenu jako nowego diazakarbenowego liganda NHC (N-Heterocyclic Carbene Ligands) do syntezy nowej grupy analogów katalizatorów Grubbs'a. Jako substrat wykorzystano 1,2- N, N"-di(tert-butylofenylofosfinylo)aminoetan, który otrzymano wcześniej wychodząc z optycznie czynnego bromku tert-butylofenylofosfinyloowego i etylenodiaminy.

**Grant NCN nr umowy: 2012/07/N/ST5/01985**

**Badania nowej reakcji elektrofilowej cyklizacji pochodnych diarylometanoli oraz diarylometanów po raz pierwszy wspomaganą ultradźwiękami o dużej mocy w układach wodnych.**

Kierownik: inż. mgr Emilia Kowalska

Grant realizowany: od 15.07. 2013 do 14.07. 2016

W ramach projektu opracowano nową, wewnątrzcząsteczkową reakcję elektrofilowego podstawienia aromatycznego pochodnych diarylometanoli oraz diarylometanów, wspomaganą ultradźwiękami o dużej mocy (do 600W). Reakcje prowadzone są w wodzie lub w układach wodno-rozpuszczalnikowych, w warunkach homogenicznych i heterogenicznych. W okresie rozliczeniowym badania skupiały się głównie na syntezie pochodnych diarylometanoli oraz diarylometanów. Przeprowadzono badania wpływu rozpuszczalnika na proces cyklizacji diarylometanoli z udziałem ultradźwięków oraz pierwsze próby cyklizacji diarylometanów w układach wodno-rozpuszczalnikowych z udziałem ultradźwięków.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/01/B/ST8/06492**

**Optymalizacja morfologii i własności nanokompozytów na bazie polimerów częściowo krystalicznych w warunkach technologicznego formowania**

Kierownik grantu: dr Łukasz Figiel

Grant realizowany od 14.12.2011 do 13.12.2014

Kontynuowano badanie ewolucji morfologii organoglinki w polilaktydzie (zorientowania, długości oraz grubości stosów) w czasie jednoosiowego rozciągania stopu w różnych prędkościach odkształcenia oraz zawartościach organoglinki.

Porównano dwa modele konstytutywne (molekularny oraz fenomenologiczny) do przewidywania zachowania polilaktydu oraz jego nanokompozytów podczas scinania oraz jednoosiowego rozciągania w stopie dla różnych prędkości odkształcenia.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/D/ST8/04156**

**Faza amorficzna polimerów częściowo krystalicznych - struktura, stan fizyczny i ich rola we właściwościach mechanicznych**

Kierownik grantu: dr Artur Różański

Grant realizowany od 29.08.2012 do 28.08.2015/16

Wytworzono układy polimer-modyfikator o małej masie cząsteczkowej (dla matryc: polipropylen, polietylen wysokiej gęstości; jako modyfikatory: nonadekan, wosk) poprzez wprowadzenie modyfikatora do zestalonej matrycy. Wytworzono układy (dla identycznego zestawu matryc polimerowych oraz modyfikatorów, o zbliżonej zawartości poszczególnych modyfikatorów) w konwencjonalny sposób, poprzez mieszanie w stanie uplastycznionym. Oszacowano stabilność wytworzonych układów w warunkach laboratoryjnych. Przeanalizowano wpływ obecności oraz etapu, na którym modyfikator wprowadzony został do matrycy

polimerowej na obserwowane zmiany właściwości mechanicznych (moduł sprężystości, naprężenie na granicy plastyczności, odkształcenie oraz naprężenie przy zerwaniu), termicznych (temperatura przejścia szklistego, temperatura topnienia kryształów) oraz intensywność zjawisk (kawitacja, fragmentacja lamel) towarzyszących jednoosiowemu rozciąganiu analizowanych materiałów.

Przeprowadzono proces modyfikacji fazy amorficznej szeregu matryc polimerowych (polipropylen, polietylen, poliamid 6, polilaktyd) poprzez usunięcie nie-polimerowych substancji zlokalizowanych w obszarach nieuporządkowanych. Przeanalizowano skład jakościowy oraz ilościowy nie-polimerowych substancji usuniętych z obszarów nieuporządkowanych poszczególnych matryc polimerowych oraz przeanalizowano wpływ takiej metody modyfikacji fazy amorficznej na obserwowane zmiany właściwości mechanicznych (moduł sprężystości, naprężenie na granicy plastyczności, odkształcenie oraz naprężenie przy zerwaniu), termicznych (temperatura przejścia szklistego, temperatura topnienia kryształów) oraz intensywność zjawiska kawitacji towarzyszącego jednoosiowemu rozciąganiu analizowanych materiałów.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/B/ST8/06126**

**Możliwości wielofunkcyjnej modyfikacji tkanin zawierających sieć przewodząca utworzoną z wielościennych nanorurek węglowych**

Kierownik grantu: dr Tomasz Makowski

Grant realizowany od 05.09.2012 do 04.09.2015

Grant – konsorcjum z Instytutem Włókiennictwa

Otrzymywanie tkanin z siecią nanorurek węglowych i badania ich właściwości.

Celem badań było: Wytworzenie próbek tkaniny bawełnianej z przewodzącą siecią nanorurek węglowych.

Do otrzymania przewodzących tkanin zastosowano metodę napawania oraz metodę dip-coating przy użyciu dyspersji wielościennych nanorurek węglowych w wodnym roztworze środka powierzchniowo czynnego (SDS). Proces nanoszenia przeprowadzono na tkaniny bawełniane, powtarzano w celu zwiększenia ilości nanorurek a w konsekwencji zwiększenia gęstości sieci przewodzącej.

Otrzymano próbki o oporności mniejszej od  $1 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$

Otrzymane próbki zostały zoptymalizowane pod względem jednorodności nanoszenia na powierzchnię tkanin. Tak otrzymane tkaniny posłużyły do wykonania wstępnych pomiarów przewodnictwa w różnych temperaturach. Tkaniny z przewodzącą siecią nanorurek zostały podane reakcji hydrosililowania w celu otrzymania powierzchni super-hydrofobowych. Na powierzchni tkaniny zostały wytworzone nanocząstki srebra nadając w ten sposób tkaninom właściwości antybakteryjne w procesie elektrochemicznym. Wyniki zostały zaprezentowane na konferencji międzynarodowej w Kanadzie oraz w publikacji Cellulose (2014) 21:4659–4670.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/04/A/ST5/00606**

**Nowa generacja nanokompozytów polimerowych i nanowłókien polimerowych wytwarzanych in situ poprzez odkształcenie plastyczne kryształów polimerowych**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Andrzej Gałęski

Grant realizowany od 14.09.2012 do 13.09.2015

Kontynuowano badania nad otrzymywaniem proszków polietylenu, HDPE, typu 'nascent' metodą polimeryzacji etylenu w obecności tytanowego katalizatora Fujity. Określono optymalne warunki polimeryzacji. Zbadano wpływ procedury przemycania i suszenia na morfologię otrzymanych proszków. Okazało się, że procedura ta ma istotny wpływ na morfologię proszków HDPE otrzymanych w takich samych warunkach polimeryzacji.

Przygotowano kompozyty typu polimer-polimer na bazie termoplastycznego elastomeru, TPE, z wtrąceniami micro- i nanowłóknistymi HDPE. Przeprowadzono badania nad wpływem warunków mieszania (szybkość ścinania oraz czas mieszania) na grubość otrzymywanych włókien HDPE i ich właściwości termiczne. Okazało się, że im większe siły ścinające tym cieńsze włókna HDPE powstają. Wykazano, że wraz ze spadkiem grubości włókien HDPE znacznemu obniżeniu ulega ich temperatura topnienia. W tym samym procesie mieszania, część z wygenerowanych włókien HDPE, o średnicy poniżej kilkudziesięciu nm, ulega stopnieniu. Powoduje to znaczne zawężenie zakresu temperatur wytwarzania i przetwarzania kompozytów z wtrąceniami włóknistymi HDPE.

**Grant NCN, nr umowy: 2407/B/T02/2011/40**

**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 18.04.2011 do 17.04.2014

Głównym celem badań realizowanych w 2014 roku było opracowanie metody oznaczania stężenia (udziału) wody w materiale złożonym z kryształów koloidalnych z mikrosfer hydrofilowych zatopionych w hydrożelu. Stwierdzono, że na podstawie monitorowania zmian położenia piku dyfrakcyjnego Bragga oraz zmian zawartości wody w materiale, mierzonych grawimetrycznie, można określić zmiany stężenia wody. Stwierdzono, że uzyskany materiał – cząstki hydrofilowe zakotwiczone w żelu mogą być sensorem obecności wody w środowisku. Ponadto, przeprowadzono podsumowanie uzyskanych wyników dotyczących otrzymywania, zbadania właściwości i charakterystyki kryształów koloidalnych z mikrosfer hydrofilowych o zawartości różnych polimerów hydrofilowych w warstwie powierzchniowej, w tym, poliglicydolu.

Celem zakończonych w roku 2013 (marzec) badań w ramach w/w projektu badawczego było ustalenie parametrów wodoprzepuszczalności oraz wytrzymałościowych nowego materiału budowlanego, jakim jest grunt hydrofobizowany. Badania przeprowadzono dla dwóch naturalnych piasków średnich oraz dla czterech mieszanin grunt-emulsja hydrofobizująca. Obniżenie wodoprzepuszczalności mineralnych gruntów sytych otwiera nowe możliwości ich inżynierskich zastosowań np. w miejscach, gdzie wysoki poziom wód gruntowych wymagał stosowania innych, niejednokrotnie kosztownych rozwiązań. Jednym ze sposobów podwyższenia odporności piasków na działanie wody jest proces hydrofobizacji. Dotychczasowe badania wykazały, że dodatek niektórych emulsji hydrofobizujących zmniejsza współczynnik wodoprzepuszczalności o trzy rzędy wielkości.

**Grant NCN, nr umowy: 0904/B/H03/2011/40**

**Ekonomiczny sposób wytwarzania alkoksylanów i analiza ich wykorzystania jako materiałów do utwardzania gruntów**

Kierownik grantu: dr Jan Kurjata

Grant realizowany od 06.04.2011 do 05.06.2014

Celem projektu było opracowanie efektywnej metody generowania alkoksylanów z chlorosilanów, oraz ich wykorzystanie do modyfikacji właściwości geotechnicznych gruntu tak, aby cechował się on bardzo niską wodoprzepuszczalnością. Prace badawcze były ukierunkowane tak, aby osiągnąć najniższą możliwą wodoprzepuszczalność przy najmniejszych możliwych zmianach właściwości mechanicznych (kąta tarcia wewnętrznego, kohezja, zagęszczalność) dla najprostszego i możliwie najtańszego praktycznego procesu aplikacji preparatów hydrofobizujących (wodnych emulsji silikonowych).

Opracowano metodę otrzymywania alkoksylanów z odpowiednich chlorosilanów z wysoką wydajnością, powyżej 90 % czystego związku. Reakcję prowadzono metodą tzw. „odwrotnego wkraplania”. Chlorosilan wprowadzano do alkoholu pod powierzchnię cieczy. Takie prowadzenie reakcji ogranicza kontakt alkoksylanów z wodą i chlorowodorem, który katalizuje reakcje uboczne. HCl usuwano ze środowiska reakcji i pochłaniano w wodzie otrzymując techniczny kwas solny. Reakcje hydrolizy i kondensacji kontrolowano za pomocą rezonansu magnetycznego  $^{29}\text{Si}$  NMR. Badania reakcji modelowej hydrolizy metylotrietoksylanu wykazały, że nisko cząsteczkowe silanole a zwłaszcza metylosilanotriol i jego dimer są stabilne w środowisku reakcji. Obecność ich potwierdzono za pomocą  $^{29}\text{Si}$  NMR, MS i IR. Grupy silanolowe w emulsji wodnej metylotrietoksylanu prowadzą do powstania żywic, które są zdolne do reakcji z grupami OH obecnymi na powierzchni cząstek gruntu. Badania hydrofobizacji przeprowadzone z wzorcowym piaskiem średnim wskazują, że opracowane preparaty mogą mieć duże zastosowanie w procesach hydrofobizacji i zeskalania gruntów. Badania właściwości piasków hydrofobizowanych emulsjami na bazie metylotrioetoksylanu potwierdzają wpływ na przepuszczalność gruntów niespoistych. Piaski poddane działaniu wszystkich testowanych emulsji wykazały zmniejszone podciąganie kapilarne oraz mniejszą wartość współczynnika filtracji. Dodatek emulsji hydrofobizujących nie wpływa znacząco na właściwości wytrzymałościowe gruntu oraz na jego zagęszczalność.

Zaobserwowane niewielkie zmniejszenia kąta tarcia wewnętrznego po dodaniu jednego z typów emulsji, nie podważają zasadności stosowania gruntów hydrofobizowanych jako materiałów budowlanych.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/01/B/ST5/06662**

**Hydrofilowe i sfunkcjonalizowane mikrosfery i nanosfery polisiloksanowe**

Kierownik grantu: dr Witold Fortuniak

Grant realizowany od 01.12.2011 do 30.11.2014

Hydrofilowe i sfunkcjonalizowane mikrosfery i nanosfery polisiloksanowe

Wykonano badania adsorpcji protein na mikrosferach hydrofilowych i modyfikowanych w wyniku reakcji reaktywnych silanów z grupami SiOH mikrosfer. Jako modelową proteinę zastosowano globuliny z krwi ludzkiej. Adsorpcja była wyznaczana metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem odczynnika Bradforda. Badania zmian adsorpcji w czasie wykazały, że rośnie ona w sposób regularny osiągając stałą wartość określoną przez równowagę adsorpcja-desorpcja. Izotermie adsorpcji pokazały, że adsorpcja wzrasta ze wzrostem stężenia proteiny osiągając plato wskazujące na wysycenie powierzchni mikrosfer proteiną. Z adsorpcji w punkcie wysycenia obliczono frakcje pełnego pokrycia powierzchni mikrosfer monowarstwą proteiny. Izotermie adsorpcji są zgodne z modelem Langmuira, który zakłada: stan dynamicznej równowagi pomiędzy adsorpcją i desorpcją, pokrycie powierzchni monowarstwą i brak oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami protein. Powinowactwo naszych niemodyfikowanych mikrosfer do globulin jest bardzo niskie. Wysycenie mikrosfer globulinami następuje przy pokryciu monowarstwą poniżej 4% całkowitej powierzchni mikrosfer. Cząstki te mogą więc być interesujące jako materiały do zastosowań medycznych. Zbadano adsorpcje globulin na mikrosferach modyfikowanych przez wprowadzenie grup: trimetylosililowej, izopropoksylowej, 3-aminopropylowej, 3-N-imidazolopropylowej, 3-(N-oktylo-N,N-dimetyloamonio)propylowej i bromku 3-[N-oktylo-N-imidazolio-N']propylowej. Grupy te umożliwiają manipulowanie zdolnościami do adsorpcji protein przez mikrosfery. Jednocześnie zbadano własności hydrofilowo-hydrofobowe mikrosfer stosując hydrofobowy barwnik „różę bengalską”. Badania te wykazały związek pomiędzy własnościami hydrofilowo-hydrofobowymi mikrosfer a ich zdolnościami do adsorpcji protein.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/B/ST5/02672**

**Badania procesów wytwarzania i strukturyzowania nowych materiałów hybrydowych**

Kierownik grantu: dr hab. Anna Kowalewska

Grant realizowany od 29.08.2012 do 28.08.2015

Prowadzone badania dotyczyły otrzymywania liniowych oligosiloksanów oraz oligocyklosiloksanów z podstawnikami bocznymi będącymi pochodnymi cysteiny i glutationu oraz kwasów karboksylowych. Zbadano zdolność wybranych polimerów do tworzenia połączeń supramolekularnych oraz organizacji na podłożach stałych (mika natywna i modyfikowana małowczątkowymi pochodnymi kwasów karboksylowych). Przygotowane zostały cienkie warstwy materiałów przez nanoszenie z roztworów na zróżnicowane chemicznie powierzchnie stałe (mika natywna i modyfikowana). Wykonane zostały badania dotyczące analizy wpływu morfologii polimerów na właściwości i strukturę wytworzonych warstw. Zbadano między innymi trwałość termiczną otrzymanych ustrukturyzowanych warstw polimerowych oraz ich właściwości fizykochemiczne (zwilżalność) w zależności od sposobu organizacji na powierzchni. Rozpoczęto badania dotyczące otrzymywania unikalnych nanostrukturyzowanych chemicznie i topograficznie powierzchni syntetycznych.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/05/B/ST5/00366**

**Bimetaliczne nanocząstki metali szlachetnych o kontrolowanym składzie i strukturze**

Kierownik grantu: dr hab. Paweł Uznański

Grant realizowany od 04.03.2013 do 03.03.2016.

Zsyntetyzowano jednoskładnikowe nanocząstki srebra i palladu oraz nanocząstki dwuskładnikowe w formie ich mieszanin (stopów) nową metodą redukcji (nie jest wymieniona ze względu na jej potencjał patentowania). Prekursorami atomów metali były sole kwasów karboksylowych srebra lub palladu o różnych długościach łańcucha alifatycznego bądź octany tych metali i odpowiednie kwasy karboksylowe. Syntezy prowadzono również w obecności pierwszorzędowej aminy (DDA) i alifatycznych tioli. Otrzymano nanocząstki stabilizowane odpowiednim karboksylanem o wybranej długości łańcucha alifatycznego (C8-C16) i dodatkowo aminą lub tiolem. Przeprowadzono analizy uzyskanych NCz metodami spektroskopii FTIR, UV-Vis, mikroskopii elektronowej SEM z analizą pierwiastkową EDX. Uzyskane dane z analiz pokazały, że nowa metoda syntezy prowadzona w temp. 80-150 °C pozwala na uzyskanie nanostruktur o zaprogramowanym składzie i rozmiarach rzędu 6-10 nm.

Prowadzono również wstępne badania przewodnictwa elektrycznego otrzymanych nanostruktur w obecności mieszanin gazowych wodór/azot o różnym składzie. Otrzymane wyniki wskazują, że przewodnictwo układów z palladem jest czułe na obecność cząsteczkowego wodoru w szerokim zakresie prądów od nano- do mikroamperów.

**Grant NCN nr umowy: 2012/07/N/ST5/01980**

**Sfunkcjonalizowane mikrosfery polisiloksanowe jako nośniki katalizatorów**

Kierownik grantu: mgr Piotr Pospiech

Grant realizowany od 15.08.2013 do 14.08.2016

Przeprowadzono funkcjonalizację mikrosfer polisiloksanowych na drodze reakcji kondensacji. Użyto funkcyjnych chloro- i alkoksylanów zawierających grupy wiążące metale przejściowe poprzez atom azotu. Wykorzystano zarówno proste związki zawierające jeden atom wiążący (grupa aminowa) jak i układy chelatujące (grupa aminoetyloaminowa) i heterocykliczne (grupa imidazolowa). Następnie na otrzymanych nośnikach została przeprowadzona immobilizacja katalizatorów palladowych na drodze reakcji wymiany ligandów. Struktury kompleksów mikrosfera-pallad były analizowane za pomocą szeregu metod spektroskopowych (NMR, IR, XPS, XRD). Badania wykazują, że naniesiony pallad występuje w dwóch postaciach Pd(II) oraz Pd(0). Wykonano również badania kinetyczne mające na celu określenie aktywności i selektywności otrzymanych kompleksów w reakcjach modelowych. Badanie te wykazują, że otrzymane układy są wysoce aktywne, a selektywność zmienia się w zależności od rodzaju ligandu.

**Grant NCN, nr umowy: 2012/07/B/ST5/02603**

**Oligosilsekwoksanowe nano-nośniki leków**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Włodzimierz Stańczyk

Grant realizowany od 13.06.2013 do 12.06.2016

W ramach badań nad syntezą nano-kompozytów antracyklin przeprowadzono modyfikacje nośnika (silsekwoksanu T<sup>8</sup>) oraz doksorubicyny i daunorubicyny grupami funkcyjnymi umożliwiającymi utworzenie wiązań kowalencyjnych:

1. Otrzymano daunorubicynę z ugrupowaniem bromometylowym jako substrat do kondensacji z karboksylowymi pochodnymi silsekwoksanu.
2. Przeprowadzono syntezę doksorubicyny z  $\alpha,\omega$ -nienasyconym kwasem undecylenowym celem utworzenia wiązania amidowego oraz bezwodnikiem bursztynowym
3. W efekcie wolnorodnikowej addycji tiokwasów i tioestrów do wiązania nienasyconego winylosilsekwoksanów otrzymano 5 pochodnych T<sup>8</sup> z reaktywnymi ugrupowaniami.
4. Otrzymano oktakarboksyfenylo silsekwoksan T<sup>8</sup>
5. Otrzymano pochodną cysteaminową oraz azydkową T<sup>8</sup>
6. Otrzymano (ze stosunkowo niską wydajnością) pierwszy nano-kompozyt funkcjonalizowanego ugrupowaniem aldehydowym T<sup>8</sup> z doksorubicyną w rezultacie utworzenia wiązania hydrazonowego.

**Grant NCN, nr umowy: 7624/B/H03/2011/40**

**Synteza i badania strukturalne liposomalnych nanopęcherzyków polimerowych z enkapsulowanymi substancjami czynnymi farmakologicznie**

Kierownik grantu: dr Beata Miksa

Grant realizowany do 06.04.2011 do 05.04.2014

W bieżącym roku niniejszy grant został ukończony zgodnie z harmonogramem, a sprawozdanie pozytywnie przyjęte przez NCN. Jednym z istotniejszych osiągnięć projektu było otrzymanie nanokapsulek polimerowych otoczonych fotochemicznie odwracalną usieciowaną powłoką zawierającą pochodną kumaryny tj. akrylamid 7-(4-trifluorometylo) kumaryny. Przy kontrolowanej długości światła (254 nm) stabilna powłoka kapsulek ulegała dezintegracji uwalniając enkapsulowany w nich lek (5-fluorouracyl). Z przeprowadzonych badań biologicznych wynikało, że otrzymane nośniki wykazywały wysoką biogodność w stosunku do komórek prawidłowych, a enkapsulowany lek nie tracił aktywności, co potwierdziły testy wobec nowotworowych linii komórkowych HeLa.

Wyniki badań opublikowano w czasopiśmie New Journal of Chemistry DOI: 10.1039/c4nj02053g w publikacji zatytułowanej "Nanocapsules for 5-fluorouracil delivery decorated with a poly(2-ethylhexylmethacrylate-co-7-

(4-trifluoromethyl)coumarin acrylamide) cross-linked wall" M. Sierant, S. Kazmierski, A. Rozanski, P. Paluch, U. Bienias, B. Miksa. Ponadto, ukazały się dwie prace w czasopiśmie *Przetwórstwo Tworzyw*:

1. "Analiza syntetycznych polimerów biodegradowalnych metodą spektrometrii mas z udziałem matrycy (MALDI-TOF) kontra pomiary za pomocą wzmocnienia laserowej desorpcji/ionizacji (ELDI-TOF) z wykorzystaniem parylenu." B. Miksa, M. Potrzebowski. *Przetwórstwo Tworzyw* (styczeń-luty) 2014, 1(157/20) strony 50-55.
2. "Fluorescencyjne nanolipopolimersomy jako bezpieczne kontrasty w diagnostyce medycznej" M. Sierant, B. Miksa. *Przetwórstwo Tworzyw* (styczeń-luty) 2014, 1(157/20) strony 88-91.

**Grant NCN, nr umowy: 4077/B/H03/2011/40**

**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 13.04.2011 do 12.04.2014

Prowadzono badania stechiometrii kompleksów dendrymerów z nukleotydami (CTP/araCTP) metodą pomiaru  $\zeta$ -potencjału. Zbadano stechiometrię wiązania nukleotydów: CTP oraz ara-CTP do dendrymerów PPI oraz porównano wydajność wiązania nukleotydów w zależności od środowiska reakcji oraz rodzaju i generacji dendrymeru. W doświadczeniu stosowano dendrymery PPI generacji 4 i 5 (PPI G4 i PPI G5):

- bez modyfikacji grup powierzchniowych
- ok. 30% powierzchniowych grup aminowych zmodyfikowano maltozą (PPI-m OS)
- 100% powierzchniowych grup aminowych zmodyfikowano maltozą (PPI-m DS)

Prowadzono badania wychwytu dendrymerów PPI przez komórki prawidłowe (PBMC – ang. Peripheral Blood Mononuclear Cells - Jednojądrzaste Komórki Krwi Obwodowej), komórki nowotworowe ostrej białaczki mieloblastycznej (AML – ang. Acute Myeloblastic Leukemia) oraz ostrej białaczki limfoblastycznej (ALL – ang. Acute Lymphoblastic Leukemia).

Zbadano cytotoksyczność araC, araCTP, dendrymerów PPI oraz kompleksów PPI - araCTP w stosunku do komórek prawidłowych (PBMC) oraz nowotworowych ostrej białaczki mieloblastycznej (AML; linia komórkowa HL-60) oraz ostrej białaczki limfoblastycznej (ALL; linia komórkowa 1301).

Przeprowadzono badania wpływu kompleksów dendrymerów PPI z trifosforanem cytarabiny i wolnego leku - cytarabiny na komórki nowotworowe mające zmodyfikowaną aktywność transporterów błonowych (hENT – human Equilibrative Nucleoside Transporters) odpowiedzialnych za transport nukleotydów.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/01/N/ST4/03108**

**Korelacje pomiędzy eksperymentalnymi i teoretycznymi parametrami NMR w uporządkowanych/nieuporządkowanych kryształach molekularnych wybranych peptydów opioidowych**

Kierownik grantu: mgr inż. Tomasz Pawlak

Grant realizowany od 06.12.2011 do 05.12.2014

Badanie nieuporządkowania molekularnego w kryształach molekularnych oraz opracowanie metodologii takiej analizy były ostatnim etapem realizacji grantu. Prace na tym etapie dotyczyły grupy peptydów opioidowych (w tym przypadku Leu- i Met-Enkefalin) i były prowadzone z wykorzystaniem metodologii NMR ze szczególnym uwzględnieniem techniki ultra-szybkiego wirowania próbki pod kątem magicznym (Ultra-Fast MAS). Zastosowane zostały również obliczenia kwantowo-chemiczne oparte o metodę GIPAW pozwalającą na pełne uwzględnienie periodyczności sieci krystalicznej. Co istotne, zastosowanie techniki Ultra-Fast MAS NMR otworzyło możliwości wykorzystania widm  $^1\text{H}$  NMR, jako źródła niezwykle czułych więzów strukturalnych, co w połączeniu z obliczeniami parametrów NMR metodą GIPAW pozwoliło na precyzyjną weryfikację jakości zaproponowanej struktury. Wyniki tych badań ukazały się w publikacji *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 3298 – 3309, gdzie zastosowana strategia Krystalografii NMR została wykorzystana do udokładnienia krystalograficznego rozwiązania nieuporządkowanych struktur enkefalin.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/01/B/ST4/02637**

**Nowe strategie spektroskopii NMR w cieple stałym w badaniach strukturalnych wybranych połączeń bioorganicznych i materiałów funkcjonalnych**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Marek Potrzebowski

Grant realizowany od 01.12.2011 do 30.11.2014

W ramach nowych strategii spektroskopii NMR w cieple stałym w badaniach strukturalnych ważnych układów biologicznych opracowano i wykorzystano zaawansowane eksperymenty NMR w połączeniu z technikami proszkowej dyfrakcji neutronowej oraz metodami modelowania molekularnego w analizie fosforylowanych aminokwasów, tj. O-fosfo-L-tyrozyna oraz O-fosfo-DL-tyrozyna. Związki te scharakteryzowano za pomocą eksperymentów  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  i  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  inverse detected HETCOR,  $^{13}\text{C}$  CP-MAS oraz metodami proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (PXRD). W celu ustalenia czy w kryształach zachodzą procesy dynamiczne wykorzystano eksperyment 2D CP-VC, który wykluczył występowanie tych zjawisk. Wykorzystując otrzymane dane eksperymentalne wsparte technikami modelowania molekularnego (GIPAW) udało się z dużą dokładnością ustalić budowę krystaliczną badanych układów, a dla formy O-fosfo-DL-tyrozyny, dla której taka struktura nie została wcześniej zdefiniowana, otrzymane dane zdeponować w Cambridge Crystallographic Data Center pod numerem CCDC 10 05924. Szczegóły tych badań zostały opublikowane w Solid State Nuclear Magnetic Resonance (DOI: 10.1016/j.ssnmr.2014.08.002).

Realizowano również badania dotyczące mezoporowatych układów krzemowych jako nośników leków. Prace dotyczyły analizy układów typu MCM-41 i SBA-15 (komercyjnie dostępnych nanokrzemionek o zdefiniowanej architekturze porów) i ibuprofenu (niesteroidowego leku przeciwzapalnego), który jest najczęściej stosowanym związkiem modelowym do testowania krzemowych matryc jako nośników typu DDS. Opracowano skuteczną metodę napełniania materiału MCM-41 ibuprofenem poprzez wtopienie leku w matrycę (Melting Method). Z dokładnej analizy literaturowej wynikało, że stosowane dotąd metody inkorporacji leku w pory nanokrzemionek, które w większości polegały na namaczaniu matrycy w etanolowym lub wodnym roztworze substancji aktywnej, pozwalały uzyskać stopień napełnienia w granicach 20-30%. W przypadku wtapiania leku w matrycę ten sam parametr osiągał wartość 60%. Wykorzystując zaawansowane eksperymenty spektroskopii NMR w cieple stałym, tj. jedno- i dwuwymiarowe widma  $^1\text{H}$  MAS, rejestrowane przy bardzo szybkiej rotacji próbki (ok. 60 kHz), eksperymenty  $^{13}\text{C}$  CP/MAS i  $^{13}\text{C}$  SPE/MAS, a także heterojądrowe korelacje  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC HR/MAS udało się w pełni scharakteryzować strukturę utworzonych systemów MCM-41/ibuprofenu, a ponadto wykazać przyczynę niskich wartości napełnienia matrycy lekiem w przypadku standardowo stosowanych metod z wykorzystaniem rozpuszczalników. Okazało się, że powinowactwo cząsteczek rozpuszczalnika do wolnych grup hydroksylowych krzemionki w porównaniu do cząsteczek ibuprofenu jest znacznie większe i w procesie namaczania to one szybciej wypełniają pory matrycy blokując dostęp substancji właściwej. Szczegóły tych badań zostały opublikowane w Molecular Pharmaceutics 11(5), 1512-1519, (2014).

Metoda stapiania eliminuje konieczność używania dodatkowych komponentów oprócz właściwego nośnika i leku, ale ogranicza się do substancji o wysokiej stabilności termicznej i względnie niskiej temperaturze topnienia. Interesującym sposobem zmiany właściwości fizycznych wysokotopliwych związków chemicznych może być tworzenie kokryształów. Podjęto próbę zbadania efektywności metody „melting” na przykładzie kokryształu kwasu benzoowego i fluorowanej w pierścieniu aromatycznym pochodnej tego kwasu (BA/FBA), który charakteryzował się znacznie niższą temperaturą topnienia w stosunku do czystych monomerów i z łatwością mógł zostać wtopiony w matryce krzemowe typu MCM-41 i SBA-15. W tym celu zaproponowano i wykonano szereg eksperymentów NMR w cieple stałym ( $^{19}\text{F}$  MAS,  $^{13}\text{C}$  MAS,  $^1\text{H}$  (VF) MAS,  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$  BABA,  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  HETCOR i  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  HOESY MAS oraz pomiary czasu relaksacji  $T_2$  jąder  $^{19}\text{F}$ ), które pozwoliły określić wzajemne ułożenie cząsteczek BA i FBA w sieci krystalicznej utworzonego kokryształu, a także zbadać strukturę i dynamikę BA/FBA w nanokrzemionce. Z badań tych wynikało, że dość sztywna struktura kokryształu BA/FBA po umieszczeniu w matrycy krzemowej znacznie zwiększała swoją dynamikę, przy czym wzajemne naprzemienne ułożenie cząsteczek kwasu BA i FBA zostało zachowane. Wyniki tych badań zostały opracowane i przygotowane w formie pełnej publikacji do Chemistry of Materials.

**Grant NCN, nr umowy: 2011/03/N/ST4/01721**

**Zastosowanie nowoczesnej spektroskopii NMR w badaniach kompleksów supramolekularnych i koordynacyjnych**

Kierownik grantu: mgr inż. Piotr Paluch

Grant realizowany od 20.08.2012 do 19.08.2015

Kontynuowano badania dotyczące koroli, w szczególności kompleksów typu gość - gospodarz korlu Grossa (oraz jego  $^{15}\text{N}$  znakowanej formy) z różnymi rozpuszczalnikami, tj. pentan, chlorek metylenu, ksylen i octan etylu. Udało się otrzymać odpowiednie kryształy zawierające molekuly rozpuszczalnika, które poddano

wnikliwej analizie strukturalnej z wykorzystaniem techniki Ultra Fast - MAS (pozwalającej wirować próbkę z szybkością ~60kHz). Zarejestrowano szereg widm korelacyjnych homo- i heterojądrowych, tj.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Ba-Ba oraz  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  inverse detected HETCOR, które pozwoliły zbadać orientację cząsteczek rozpuszczalnika i korolu w utworzonych kompleksach. Podjęto też próby implementacji nowoczesnych sekwencji typu RNCSA (sekwencja oparta o reguły symetrii stosowana w warunkach szybkiej rotacji) do określenia anizotropii przesunięcia chemicznego atomów azotu w otrzymanych solwatach korolu. Analizę anizotropii przesunięć chemicznych wykonuje się zazwyczaj przy wolnej rotacji dla dużej ilości próbki (100mg), co w przypadku  $^{15}\text{N}$ -znakowanego korolu byłoby niezwykle kosztowne. Zastosowanie wspomnianych sekwencji umożliwiło badania CSA z wykorzystaniem rotorów o średnicy 1.3 mm, przez co ilość materiału została ograniczona do kilku mg. Wszystkie otrzymane dane wsparte technikami modelowania molekularnego pozwolą dokładnie określić struktury utworzonych kompleksów. Rozpoczęto również badania kukurbituryli, kolejnej grupy związków wpisanych w zadania projektu. Zostały podjęte próby skonstruowania kompleksów typu gość - gospodarz wybranych kukurbituryli z adamantylaminą - lekiem przeciwnowotworowym. Obecnie trwają prace w celu scharakteryzowania otrzymanych próbek z wykorzystaniem technik NMR w ciele stałym oraz spektrometrii mas.

**Grant NCN, nr umowy: 1311/B/H03/2011/40**

**Chemoenzymatyczne syntezy oraz badanie aktywności nowych trójębnych chiralnych katalizatorów heteroorganicznych**

Kierownik grantu: prof. dr hab. Piotr Kielbasiński

Grant realizowany od 13.04.2011 do 12.04.2014

Zakończono realizację grantu. Opisane w poprzednim roku wyniki dotyczące zastosowania po raz pierwszy ligandów sulfinylowych, zawierających enancjomeryczne ugrupowania azirydynowe, jako katalizatorów reakcji cyklopropanowania Simmonsa-Smitha alkoholi (E)-allilowych, zostały opublikowane:

M. Rachwański, S. Kaczmarczyk, S. Leśniak, P. Kielbasiński, *ChemCatChem* **2014**, 6, 873-875. Przygotowano i wysłano do NCN końcowe sprawozdanie

**Grant NCN, nr umowy: 013/09/B/ST5/03616**

**Supramolekularne struktury liniowych i gwiaździstych polilaktydów oraz ich stereokompleksy poprzez oddziaływania funkcjonalizowanych grup końcowych ("lepkich końców"). Synteza i relacje między strukturą i właściwościami**

Kierownik grantu: doc. dr hab. Tadeusz Biela

Grant realizowany od 17.02.2014-16.02.2017

1. Otrzymano enancjomeryczne polilaktydy zakończone grupami terpirydynowymi w celu zbadania ich zdolności do wiązania jonów żelaza. Dalszy etap prac nakierowany będzie na otrzymanie polimerów zakończonych tymi ugrupowaniami na obu końcach łańcucha i również badanie ich właściwości kompleksotwórczych.
2. Otrzymano polilaktydy zakończone grupami UPy na jednym i na obu końcach łańcucha. Zbadane zostaną ich właściwości lepkościowe z wykorzystaniem automatycznego wiskozymetru (zakupionego z funduszy grantu).
3. Otrzymano polilaktydy gwiaździste posiadające jako rdzeń cyklodekstrynę, a także polilaktydy zakończone ugrupowaniami adamantanowymi na jednym i obu końcach łańcucha. Ugrupowania te zdolne są do tworzenia kompleksów inkluzyjnych, co obecnie jest intensywnym obiektem badań.

**Grant NCN, nr umowy: 2013/09/B/ST5/03612**

**Transformacja 5'-O-monotiofosforanów nukleozydów do odpowiednich 5'-O-monofosforanów w warunkach komórkowych - możliwa droga metaboliczna tiofosforanowych leków i proleków**

Kierownik grantu dr Agnieszka Krakowiak

Grant realizowany od 13.02.2014-12.02.2017

Przeprowadzono syntezę 5'-tiofosforanu 3'-amino adenozyiny, potencjalnego substratu dla białka Hint, oraz diazydo-pochodnej rodaminy, pro-fluorescencyjnego substratu dla  $\text{H}_2\text{S}$ , tj. związku, który w warunkach komórkowych będzie detektorem obecności siarkowodoru. Wykonano analizę ekspresji białka P2X7 w różnych liniach komórkowych, zarówno na poziomie RNA (metodą real time RT PCR), jak i na poziomie białka (metoda Western blot). Stwierdzono, że we wszystkich badanych liniach komórkowych obecne jest mRNA receptora P2X7, ale w większości na niskim poziomie. Przeprowadzono także analizę

funkcjonalności receptorów P2X7 w badanych liniach komórkowych poprzez badanie wnikania bromku etyldyny po aktywacji tych receptorów za pomocą ATP i BzATP. Wykazano, że najwięcej funkcjonalnych receptorów P2X7 znajduje się w błonie komórkowej komórek K546, MOLT-4 i THP-1. Zatem komórki te mogą być użyte do wprowadzenia AMPS (dalsze plany) poprzez aktywację tego receptora. Natomiast do komórek, które nie wykazują funkcjonalnych receptorów P2X7, badany związek musi zostać wprowadzony inną metodą, np. poprzez transfekcję z użyciem Lipofektaminy lub poprzez elektroporację. Przeprowadzono także analizę poziomu białek Hint1 i Cyp2B6, w wybranych liniach komórkowych, w celu wyselekcjonowania komórek do planowanych dalszych badań (desulfuracja AMPS poprzez mechanizm związany z udziałem białka Hint1). Scharakteryzowano podatność komórek HeLa i A549 na transfekcję siRNA znakowanych znacznikami fluorescencyjnymi, za pomocą Lipofektaminy i wykazano, że do dalszych badań bardziej korzystne będzie użycie komórek HeLa.

#### **Grant NCN, nr umowy: 2013/09/B/ST5/03619**

Gwiaździste polilaktydy - synteza i porównanie właściwości z polimerami liniowymi

Kierownik grantu dr hab. Grzegorz Łapienis

Grant realizowany od 17.02.2014-16.02.2017

Celem badań jest opracowanie syntezy gwiaździstych poli(L-laktydów) (PLLA) o właściwościach fizycznych (w ciele stałym) zbliżonych do właściwości liniowego PLLA, oraz o zmniejszonej lepkości w stanie stopionym. W okresie sprawozdawczym przeprowadzono syntezę szeregu polimerów gwiaździstych o 6 ramionach z PLLA. Polimery o różnych długościach ramion otrzymano w polimeryzacji w masie w temp. 130°C i 160°C; inicjatorem był dipentaerytryt a katalizatorem oktanian cyny. Zsyntetyzowano również kilka liniowych PLLA do badań porównawczych właściwości mechanicznych i reologicznych z polimerami gwiaździstymi. Otrzymane surowe polimery zawierały niewielką zawartość nieprzereagowanego L-laktydu ( $\leq 0,5\%$ ). Polimery oczyszczano dodatkowo poprzez wytrącanie z roztworu w chlorku metylenu do metanolu. Charakterystykę polimerów przeprowadzano wykorzystując metody: NMR, SEC, DSC. Masy molowe wyznaczano chromatografią żelową, właściwości termiczne metodą DSC, a zawartość nieprzereagowanego L-laktydu w otrzymanych polimerach na podstawie analizy widm NMR.

W przypadku polimeryzacji L-laktydu w 130°C powstają polimery zawierające łańcuchy bez splątań i o znacznym stopniu krystaliczności ( $X_c \leq 97\%$ ). Polimery o masach molowych ( $M_n > 100\ 000$  i  $M_w > 200\ 000$ ) charakteryzowały się wysokimi temperaturami topnienia ( $T_m \leq 187^\circ\text{C}$ ).

Przeprowadzono również wstępne badania właściwości reologicznych i mechanicznych gwiaździstych PLLA. Polimery te mają znacznie mniejszą lepkość dla tej samej szybkości odkształcania ścinającego aniżeli ich liniowe analogi ( $\omega = 100\ \text{rad/s}$ ;  $190^\circ\text{C}$ ) oraz nie wykazują większych różnic we właściwościach mechanicznych w porównaniu z liniowymi handlowymi polilaktydami w badanych warunkach odkształcania.

#### **Grant NCN, nr umowy: 2013/11/B/ST5/01615**

**Synteza mikrosfer krzemowo-węgliko-tlenkowych (SiCO) z polisiloksanów i ich zastosowania do otrzymywania ceramicznych kompozytów i ceramiczno-polimerowych materiałów hybrydowych**

Kierownik grantu prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

Grant realizowany 29.08.2014-28.08.2017

Projekt realizowano przez trzy miesiące 2014 roku. Przeprowadzono pierwsze doświadczenia które obejmowały syntezy usieciowanych mikrosfer polisiloksanowych zawierających grupy funkcyjne  $-\text{SiOH}$  oraz ich pochodne ceramizowane w temperaturach 400, 700 i 1000 °C. Stwierdzono, że mikrosfery ceramizowane w temperaturze 400 °C są w znacznym stopniu porowate ( $289\ \text{m}^2/\text{g}$ ), ich porowatość maleje do  $36\ \text{m}^2/\text{g}$  w wypadku ceramizacji w temperaturze 700 °C. Produktem ceramizacji w temperaturze 1000 °C są cząstki oksowęglika krzemu.

Dokonano planowanego zakupu profesjonalnego pieca do ceramizacji. Spodziewany termin dostawy luty 2015 roku.

**Grant NCN, nr umowy: 2013/11/N/ST5/02040**

**Synteza i badania strukturalne modyfikowanych porfirynoidów supramolekularnych i koordynacyjnych**

Kierownik grantu mgr Justyna Śniechowska

Grant realizowany 25.08.2014-24.08.2017

Zrealizowane badania dotyczyły syntezy mezo-podstawionych porfiryn i ich funkcjonalizacji poprzez wprowadzenie podstawników w  $\beta$ -pozycję.

Jednym z głównych celów projektu jest wyznaczenie regiochemii reakcji Dielsa-Aldera układów porfirynoidowych z reaktywnymi dienami. Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia tych badań jest synteza odpowiednio sfunkcjonalizowanych mezo-podstawionych porfiryn. Wymagane układy modelowe udało się otrzymać w reakcji Aldera-Longo polegającej na ogrzewaniu równomolowych ilości odpowiedniego aldehydu z pirolem w kwasie propionowym lub octowym. Uzyskano szerokie spektrum związków zawierających m. in. grupę:  $p$ -CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3,5-di-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,5-di-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2,6-di-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-di-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3,4,5-tri-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.

Następnie kilka z otrzymanych porfiryn poddano funkcjonalizacji polegającej na wprowadzeniu do ich struktury (w pozycję  $\beta$ ) podstawników o różnym charakterze elektronowym i sterycznym. Dotychczas wprowadzono następujące grupy funkcyjne: NO<sub>2</sub>, Br, CH<sub>3</sub> oraz CF<sub>3</sub>. Uzyskane w ten sposób sfunkcjonalizowane porfirynoidy mają być wykorzystane w badaniach związanych z ustaleniem zarówno wpływu położenia jak i charakteru podstawnika na regiochemię reakcji typu Dielsa-Aldera tych właśnie układów z dienami.

**Grant NCN, nr umowy: 2013/11/B/ST5/01610**

**Tiomodyfikacja nowej reakcji cyklizacji typu Friedela-Craftsa i badanie właściwości optoelektrycznych tiopodstawionych (hetero)acenów**

Kierownik grantu prof. dr hab. Piotr Bałczewski

Grant realizowany 22.08.2014-21.08.2017

Tiomodyfikacja nowej reakcji cyklizacji typu Friedela-Craftsa oparta jest o poprzednio opracowaną „wersję tlenową” wykorzystującą (orto-acetaloarylo)arylometanole, która prowadzi do utworzenia RO-podstawionych (hetero)acenów. Prowadzone badania skupiają się na syntezie (orto-ditioacetaloarylo)arylometanoli oraz (orto-ditioacetaloarylo)arylometanotoli – głównych produktów pośrednich w syntezie RO- i RS podstawionych (hetero)acenów. W ramach projektu otrzymano 2,5-dibromobenzeno-1,4-dikarbaldehyd i 2,4-dibromobenzeno-1,5-dikarbaldehyd oraz opracowano warunki blokowania grup karboksylowych 1,3-propanoditiolem.

**Grant NCN, nr umowy: 2013/11/B/ST5/01581**

**P-Stereozdefiniowane tiofosforanowe analogi DNA zawierające w obrębie heterozasad modyfikacje uniemożliwiające oddziaływania Watsona-Cricka - oddziaływania Hoogsteena z matrycami RNA i DNA**

Kierownik grantu dr Anna Maciaszek

Grant realizowany 22.08.2014-21.08.2017

Wykonano wstępne blokowania standardowych substratów nukleozydowych do otrzymania związków referencyjnych.

**Grant NCN, nr umowy: 2013/11/B/ST5/01618**

**Mikrocząstki stereokompleksów polilaktydu zawierające jony metali i ich wykorzystanie do uwalniania substancji czynnych farmakologicznie**

Kierownik grantu dr hab. Melania Bednarek

Grant realizowany 22.08.2014-21.08.2017

W minionym roku od miesiąca września rozpoczęto realizację nowego grantu NCN .

Do realizacji zadań przewidzianych w Grantcie przewidziane było zatrudnienie stypendysty, zatem w miesiącach lipiec- wrzesień 2014 przeprowadzono nabór na stanowisko Stypendysty zgodnie z regulaminem NCN. W wyniku naboru przyjęto do realizacji zadań w Projekcie tegoroczną absolwentkę PŁ, panią Edytę Wojtczak. Po przeprowadzeniu wstępnego szkolenia w zakresie pracy laboratoryjnej pani Wojtczak, wspólnie z pozostałymi wykonawcami, przystąpiła do wykonywania eksperymentów związanych z

początkowym etapem realizacji Grantu. Wykonano szereg polimeryzacji L- i D- laktydu, mających na celu wyłonienie najlepszych warunków otrzymywania polilaktydu (PLA) zawierającego jedną grupę karboksylową na końcu łańcucha. W związku z tym przeprowadzono polimeryzacje w bloku w temp. 105°C z zastosowaniem kwasów glikolowego oraz bis(hydroksypropionowego) jako inicjatorów oraz z zastosowaniem kwasów triflatowego oraz kompleksu eterowego kwasu tetrafluoroborowego jako katalizatorów. Otrzymano polilaktydy z różną wydajnością oraz o różnych ciężarach cząsteczkowych, które po oczyszczeniu przez wytrącanie i odmywanie wodą analizowano metodami  $^1\text{H}$  NMR, GPC, MALDI TOF. Przeprowadzono również wstępne próby stereokompleksacji laktydu w obecności tlenku wapnia z wykorzystaniem kilku spośród otrzymanych polimerów a następnie badano morfologię wytrąconych stereokompleksów z zastosowaniem metody SEM.

**Grant NCN, nr umowy: 2013/11/B/ST5/01589**

**Przegrupowanie w cyklopropylowych fosfonianach a syntezy kwasów cyklopropyloaminofosfonowych**

Kierownik grantu prof. dr hab. Wanda Halina Midura

Grant realizowany 26.09.2014-25.09.2017

Podjęto badania zaobserwowanego przez nas po raz pierwszy zjawiska 1,2-migracji grupy fosforylowej w pierścieniu cyklopropanu. W celu ustalenia zakresu stosowalności tego przegrupowania przeprowadzono syntezę odpowiedniego fosforylocyklopropanu z podstawnikiem sulfanylowym w pozycji  $\alpha$  do atomu fosforu. Wykonano metylowanie otrzymanego cyklopropanu i ustalono jego stereochemiczny przebieg. Stwierdzono, że pod działaniem chlorku izopropylomagnezowego również w tym przypadku jedynym produktem reakcji jest produkt przegrupowany, mimo dużo słabszego efektu stabilizującego grupy sulfanylowej w porównaniu do stosowanych wcześniej grupy karboestrowej i nitrylowej.

## Projekty realizowane w ramach Narodowego Centrum Badań i Rozwoju

**Grant NCBiR, umowa nr INNOTECH-K3/IN3/24/227425/NCBR/14**

**Opracowanie receptur i technologii wytwarzania nowych odmian uniepalnionych poliolefinowych materiałów porowanych**, projekt koordynowany przez Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia"  
Kierownik zadania: prof. dr hab. Andrzej Gałęski

Wytworzono nanokompozyty na bazie różnych elastomerów termoplastycznych, TPE, z nanowłóknami PTFE. Przeprowadzono badania w celu określenia wpływu obecności nanowłókien PTFE na właściwości termiczne, reologiczne i mechaniczne materiałów. Okazało się, że sieć splatanych nanowłókna PTFE wywołuje zjawisko samowzmacniania TPE w stanie stopionym, powoduje zwiększenie wytrzymałości TPE w stanie stopionym oraz znaczne poprawienie ich właściwości mechanicznych (wzrost modułu sprężystości oraz wytrzymałości na rozciąganie).

Przeprowadzono również badania nad wpływem modyfikacji chemicznej termoplastycznych elastomerów na właściwości reologiczne. Okazało się, że już w przypadku materiałów TPE modyfikowanych chemicznie w obecności 0.3 % nadtlenu powoduje zmianę w charakterze odpowiedzi lepkosprężystej materiałów podczas rozciągania jednoosiowego w stanie stopionym. Jednakże wartość uzyskanych na tym etapie współczynników samowzmacniania w stanie stopionym jest znacznie niższa niż w przypadku materiałów TPE wzmocnionych nanowłóknami PTFE.

**Grant NCBiR, umowa nr PBS2/A1/12/2013**

**Technologia wytwarzania laktydów z kwasu mlekowego - LACMAN**

Projekt koordynowany przez Politechnikę Warszawską

Kierownik Zadania 4: prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

Pełnomocnik Kierownika: prof. dr hab. Andrzej Duda

Na wstępnym etapie realizacji projektu opracowano układy modelowe homo- i kopolimeryzacji laktydu wytworzonego z kwasu mlekowego.

Dokonano wyboru inicjatora do polimeryzacji dyspersyjnej L-laktydu na podstawie wcześniejszych prac i ostatnich doniesień literaturowych. Oczyszczanie i przygotowywanie inicjatorów/katalizatorów:  $C_8H_{18}N(CH_3)_2$ , oktanianu cyny, tris-izopropoksy glinu ( $Al(OiPr)_3$ ) i koinicjatorów: n-oktanolu i oktasilseskwioksanu do polimeryzacji laktydu. Polimeryzacja laktydu w roztworze i w masie. Analiza NMR i GPC powstałych produktów.

Opracowano również metodykę polimeryzacji L-Laktydu przy użyciu powszechnie stosowanego układu katalityczno-inicjującego oktanian cyny (II) / alkohol benzylovowy oraz nowych związków organicznych zawierających funkcje katalizatora i inicjatora w jednej cząsteczce. Polimeryzacje inicjowane/katalizowane układem katalityczno-inicjującym oktanian cyny (II)/alkohol benzylovowy prowadzono w  $C_6D_6$  w zatopionych rurkach NMR ( $[L-LA]_0 = 0,2$ ;  $T = 80^\circ C$ ;  $M_{n\text{ teoret.}} = 2\ 000$  i  $10\ 000$ ). Zastosowano metodę oznaczania konwersji (badania kinetyki),  $M_n$  oraz  $M_w$  otrzymanych polimerów w jednym eksperymencie za pomocą połączonych standardowych pomiarów  $^1H$  NMR - DOSY z wykorzystaniem wyznaczonej uprzednio krzywej kalibracyjnej. Poprawność zweryfikowano za pomocą eksperymentu SEC.

Spośród związków organicznych zawierających funkcje katalizatora i inicjatora w jednej cząsteczce do polimeryzacji modelowych L-laktydu wybrałem 2-[(4,5-dihydro-1H-imidazolo-2-yl)amino] propanol ze względu na szeroki zakres temperatur oraz stosunków stężeń monomer inicjator, które mogą być zastosowane w polimeryzacji. Z powodu otrzymania niezrozumiałych wyników analizy GPC w chlorku metylenu dla polimerów uzyskanych za pomocą katalizatorów organicznych połączonych trwale z makrocząsteczkami konieczne było zastosowanie GPC pracującego na DMF jako fazy ruchomej (wykonano kalibrację tego układu na PLA w zakresie  $M_n$  od 2000 do 40 000). Przeprowadzono badania struktury PLA otrzymanego za pomocą 2-[(4,5-dihydro-1H-imidazolo-2-yl)amino] propanolu i zbadano kinetykę polimeryzacji (również przy użyciu makroinicjatora) za pomocą technik  $^1H$  NMR (badania w zatopionej rurce oraz ATR FT-IR – badania w czasie rzeczywistym).

Kolejnym celem przeprowadzonych badań modelowych była synteza materiału hybrydowego  $CaCO_3$  polilaktyd (PLA). Ponieważ nie jest możliwe utworzenie bezpośredniego wiązania chemicznego pomiędzy węglanem wapnia a polilaktydem postanowiono związać PLA z  $CaCO_3$  za pomocą łączników, które w swojej strukturze zawierałyby grupy funkcyjne zdolne do silnego wielopunktowego wiązania z jonami wapnia znajdującymi się na powierzchni kredy, oraz grupy funkcyjne zdolne do inicjowania polimeryzacji laktydu

(LA), jak i do przyłączania makrocząsteczek poli(kwasu mlekowego) z utworzeniem wiązań estrowych. Zaproponowano następującą drogę syntezy:

1. Synteza łącznika, który jest jednocześnie modyfikatorem krystalizacji węglanu wapnia. Jako modyfikatory wybrane zostały produkty polikondensacji kwasu fosforowego z gliceryną (Gly-KF), digliceryną (DiGly-KF) i poligliceryną (PGL-KF).
2. Modyfikowanie handlowej kredy polimerami (Gly-KF), (DiGly-KF) oraz (PGL-KF).
3. Krystalizacja węglanu wapnia wobec modyfikatorów (Gly-KF), (DiGly-KF) i (PGL-KF).
4. Polimeryzacja laktydu wobec modyfikowanej kredy zastosowanej jako wielofunkcyjny przenośnik łańcuchów i  $\text{Okt}_2\text{Sn}$  jako katalizatora.
5. Polikondensacja kwasu mlekowego – otrzymywanie makrocząsteczek PLA z hydroksylowymi i karboksylowymi grupami końcowymi.
6. Przyłączanie makrocząsteczek poli(kwasu mlekowego) do modyfikowanej kredy.

W okresie sprawozdawczym wykonano następujące prace:

- a) badano polikondensację gliceryny, digliceryny i poligliceryny z kwasem fosforowym. Reakcje prowadzone były w 110 °C, w masie, w układzie próżniowym. Struktury otrzymanych produktów ustalono na podstawie analizy widm  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR.
- b) krystalizacja  $\text{CaCO}_3$  wobec Gly-KF. Na podstawie analizy widm  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR zarejestrowanych wobec wzorca zewnętrznego ustalono zawartość polimeru w próbce czyli stopień modyfikacji węglanu.

Równolegle prowadzono badania kopolimeryzacji laktydu z węglanem trimetylenowym.

## Projekty realizowane w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka

**Grant NCBiR, umowa nr POIG.01.01.02-10-025/09**

**Technologia otrzymywania biodegradowalnych poliestrów z wykorzystaniem surowców odnawialnych - BIOPOL**

Projekt koordynowany przez CBMiM PAN

Kierownik projektu: prof. dr hab. Stanisław Słomkowski

Pełnomocnik Kierownika projektu: prof. dr hab. Andrzej Duda

Zsyntetyzowano próbki makroinicjatora polisiloksanowego z grupami aminopropylowymi (otrzymano makroinicjatory o  $M_n = 5\,000$ ,  $10\,000$  oraz  $20\,000$ ). Przeprowadzono polimeryzację L,L-laktydu inicjowaną inicjatorami polisiloksanowymi z amionowymi grupami końcowymi - synteza kopolimerów triblokowych poli(L,L-LA)-b-polisiloksan-b-poli(L,L-LA). Przeprowadzono analizy kopolimerów siloksanowo-laktydowych techniki  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NMR (analiza sprzężeń protonów). Otrzymano poli(L,L-laktyd) (50 g) o ciężarze cząsteczkowym 50 000 do wytwarzania folii.

Przeprowadzono analizę wyników badań adsorpcji gamma globuliny na powierzchni folii z PLLA o zaw. 10% i 15% wag. kopolimeru PLLA-poliglicydol oraz doświadczenia uzupełniające dotychczasowe wyniki dotyczące adsorpcji HSA i gamma globuliny na powierzchni wyżej wymienionych folii. Zebrano informację o poliestrach zawierających bloki innych polimerów o właściwościach biobójczych. W szczególności o polimerach zawierających czwartorzędowe jony amoniowe. Zebrano informację o adsorpcji białek na powierzchniach poliestrowych. do wykorzystania przy pisaniu publikacji.

Przeprowadzono syntezę kolejnej porcji polimeru gwiazdowego PLA o 6 ramionach w bloku w 130 °C. Przeprowadzono charakterystykę fizykochemiczną. Prowadzono polimeryzację LA wobec  $\text{SnOkt}_2$  jako katalizatora i handlowej kredy „Albafil 07” modyfikowanej poli(fosforanem poliglicerolu) (PGL-KF) jako wielofunkcyjnym przenośnikiem łańcuchów. W celu zwiększenia stopnia modyfikacji kredy przeprowadzono krystalizację węglanu wapnia wobec poli(fosforanu gliceryny) jako modyfikatora. Zawartość PGL-KF związanego z cząstkami węglanu wapnia oznaczono metodą  $^{31}\text{P}$  NMR, rejestrując widmo w obecności wzorca, po rozpuszczeniu próbki w rozcieńczonym kwasie solnym. Otrzymano materiał zawierający znacznie więcej PGL-KF, a więc i wolnych grup hydroksylowych niż produkt modyfikacji kredy handlowej „Albafil 07”. Kontynuowano badania procesów modyfikacji chemicznej PLA, IBPE oraz układów PLA-IBPE) – Przygotowano zgłoszenie patentowe.

Kontynuowano badania nad indukowaną ścinaniem krystalizacją kopoliestrów IBPE dostarczonych przez IBWCh. Wcześniej badany materiał posiadał 40% części aromatycznej i 60% części alifatycznej. Teraz skoncentrowano się nad badaniami materiału z zawartością 50% i 60% części aromatycznej. Celem było stwierdzenie, czy zjawisko krystalizacji przebiega w podobny sposób do poprzednio obserwowanego.

Ze względu na różnicę w temperaturach topnienia i zeszklenia dokonano niezbędnych korekt w sposobie prowadzenia badań. Temperatura, w której prowadzono ścinanie została podniesiona do 130°C (dla kopoliestru z 50% części aromatycznej) i 175°C (dla kopoliestru z 60% części aromatycznej). Próbkę przebywały w tej temperaturze przez 200 s, a potem były poddane odkształceniu ścinającemu z szybkością  $10\text{ s}^{-1}$  przez 200 s, i z szybkością  $100\text{ s}^{-1}$  przez 20 s; dla porównania badano też krystalizację statyczną próbek o takiej samej historii termicznej. Dla próbki zawierającej 50% części aromatycznej temperatura  $T_{1/2}$ , w której mierzona intensywność światła zmienia się o 50% zwiększyła się wraz ze ścinaniem o 5 °C ( $10\text{ s}^{-1}$  przez 200 s) i 7 °C ( $100\text{ s}^{-1}$  przez 20 s). Dla próbki zawierającej 60% części aromatycznej  $T_{1/2}$  zwiększyła się o 5 °C ( $10\text{ s}^{-1}$  przez 200 s) i 6.5 °C ( $100\text{ s}^{-1}$  przez 20 s). Różnice te nie są bardzo znaczące; wpływ ścinania jest podobny jak w przypadku krystalizacji w kopolimerach o większej zawartości fazy aromatycznej. Korzystając z dostępu do synchrotronowego źródła promieniowania rentgenowskiego w Hamburgu wykonano badania in-situ rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi i dużymi kątami dla próbek kopoliestrów o różnej zawartości części aromatycznej (od 10% do 100%) w trakcie ich nieizotermicznej krystalizacji. Ponadto dla tych kopoliestrów wykonano badania rentgenowskie oraz badania właściwości mechanicznych w trakcie jednoosiowego rozciągania.

Zebrano i uporządkowano zestaw danych doświadczalnych dotyczących syntezy i właściwości kopolimerów blokowych zawierających bloki PLA i polisiloksanowe. Przeprowadzono pełną analizę wyników doświadczeń. Przeprowadzono syntezę 2-[(4,5-dihydro-1H-imidazol-2-yl)amino] propanolu. Wykonano kalibrację kalibrację układu GPC pracującego na DMF jako fazie ruchomej.

Synteza materiału hybrydowego  $\text{CaCO}_3$  – polilaktyd metodą polimeryzacji LA wobec  $\text{Okt}_2\text{Sn}$  jako katalizatora i węglanu wapnia modyfikowanego poli(fosforanem poliglicerolu) (PGL-KF) jako wielofunkcyjnym przenośnikiem łańcuchów (c.d.). Wyselekcjonowano materiał zawierający najwięcej związanego PGL-KF, a więc i wolnych grup hydroksylowych potencjalnie zdolnych do inicjowania polimeryzacji LA i wobec tego produktu przeprowadzono polimeryzację laktydu w 100 °C, w toluenie, w układzie heterogenicznym.

Kontynuowano badania nad kopoliestrami IBPE dostarczonymi przez IBWCh. Przeprowadzono badania właściwości mechanicznych kopoliestru oznaczonego jako 49/09/13. Znormalizowane kształtki z tego polimeru o grubości ok. 1mm poddawane były jednoosiowemu rozciąganiu z szybkością 50%/min. Stwierdzono, że materiał był zdolny do dużych odkształceń. Napężenie na granicy plastyczności wynosiło ok. 5.6 MPa przy odkształceniu 22%. Polimer odkształcał się średnio o 1390%, przy czym duży rozrzut wyników (maksymalne wydłużenie 1980%, minimalne 570%) wskazywał na niejednorodność materiału po syntezie. Ponadto, wykonano badania reologiczne oraz termogravimetryczne w celu określenia wpływu dezaktywatora metali na stabilność termiczną polilaktydu PLA 47, otrzymanego z LPT PW. Pomiary lepkości w funkcji czasu dla dwóch rodzajów próbek, oznaczonych jako PLA 472 – po usunięciu nieprzereagowanego monomeru z PLA 47, oraz PLA 473 - mieszanina PLA 472 z 0.5% wag. dezaktywatora metali MD 1024U, wykonano w 190 °C przy częstotliwości 10 rad/s oraz odkształceniu 5% w atmosferze powietrza przy użyciu reometru ARES. Uzyskane wyniki nie dały jednoznacznej odpowiedzi czy zastosowany dezaktywator metali poprawił stabilność termiczną PLA 472. W związku z tym wykonano badania TGA w/w próbek PLA. Próbkę wygrzewano w 180 °C w atmosferze powietrza przez 1 h i wyznaczono udział wag. wydzielanego LA. Dodanie dezaktywatora metali MD 1024 U do PLA 472 poprawiło stabilność termiczną PLA - udział wydzielonego LA spadł z 4.13 % wag. dla PLA 472 do 2.09 % wag. dla PLA 473.

Kontynuowano bieżącą analizę: patentów, literatury oryginalnej oraz sympozjów dotyczących syntezy alifatycznych i alifatyczno aromatycznych poliestrów, oczyszczania reagentów i oznaczania ich stopni czystości, oraz mechanizmów modyfikacji PLA poprzez mieszanie z innymi polimerami oraz krystalizacji biodegradowalnych poliestrów oraz przegląd literatury, dotyczącej stabilizacji biodegradowalnych poliestrów oraz struktury chemicznej, krystalizacji i krystaliczności stabilizacji biodegradowalnych poliestrów.

Zorganizowano Sesję sprawozdawczą Projektu w Politechnice Warszawskiej, Gmach Technologii Chemicznej, ul. Koszykowa 75, Audytorium im. prof. Jana Czochońskiego, 22 kwietnia (wtorek) 2014 r. Przedstawiono 12 referatów podsumowujących wyniki projektu oraz przygotowano sprawozdanie końcowe.

**Grant OPI, numer umowy: POIG nr POIG.01.03.02-10-022/11**

***Ochrona patentowa nowych połączeń chemicznych o działaniu przeciwnowotworowym oraz metod ich syntezy***

**Kierownik grantu: prof. dr hab. Stanisław Słomkowski,**

**Realizatorzy grantu: prof. dr hab. Piotr Bałczewski, prof. dr hab. Barbara Nawrot**

W ramach realizacji poddziałania 1.3.2: Wsparcie ochrony własności przemysłowej tworzonej w jednostkach naukowych w wyniku prac B+R, zrealizowano wszystkie zadania przewidziane do realizacji w 2014,

polegające na wykonaniu wskaźnika produktu w postaci zgłoszeń patentowych krajowych i zgłoszeń patentowych europejskich. Wynikiem projektu są dwa osiągnięcia:

P.Bałczewski, D. Szczęsna, B.Nawrot, M.Cieślak, J.Kaźmierczak-Barańska, (E)-3-Aryl-3-oxoprop-1-enyl-2-phosphonate acid and its derivatives, methods for their preparation and their use, European patent application, Sub.No 2519664, Appl. No EP-14150857.2, 12.01.2014

P.Bałczewski, D.Szczęsna, B. Nawrot, Marcin Cieślak, Julia Kaźmierczak-Barańska - The medical use of 3-aryl substituted 1-indanones- EP14167142.0, dokument pierwszeństwa wysłano 06-05-2014, stan techniki wysłano 11.08.2014.

**Projekt POMOST/2013-8/9** realizowany w ramach programu POMOST-granty powrotowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Regionalnego.

*„Enzyme-promoted synthesis of chiral analogues of 1,3,5-triaza-7-phospha-adamantane (PTA), potential water-soluble phosphine ligands and catalysts.”*

**Kierownik projektu – dr Małgorzata Kwiatkowska**

**Termin realizacji projektu: marzec 2014 – luty 2016**

We wskazanym powyżej okresie sprawozdawczym prace badawcze skierowane były na syntezę racemicznych substratów, analogów 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanu (PTA) posiadających grupę hydroksylową bądź estrową. W wyniku działania n-butylolitu na PTA otrzymuje się reaktywny synton PTA-Li, który następnie w reakcji z elektrofilami np. aldehydami, CO<sub>2</sub> prowadzi do otrzymania odpowiednich hydroksylowych bądź estrowych pochodnych PTA.

W wyniku reakcji reaktywnego syntonu PTA-Li z aldehydami otrzymano racemiczne hydroksylowe pochodne PTA. Zastosowano m.in. aldehydy aromatyczne: aldehyd benzoesowy, aldehyd p-bromobenzoesowy oraz aldehydy alifatyczne: aldehyd octowy, aldehyd walerianowy (pentanal) i heptanal. W przypadku aldehydu benzoesowego i aldehydu p-bromobenzoesowego otrzymano mieszaninę diastereoizomerów w stosunku 1:1 (określoną na podstawie <sup>31</sup>P NMR), którą rozdzielono na poszczególne diastereoizomery. W przypadku zastosowania aldehydów alifatycznych wydajności otrzymanych produktów były znacznie niższe (dla pentanalu i heptanalu), natomiast dla aldehydu octowego nie zaobserwowano tworzenia się oczekiwanego produktu. Otrzymane racemiczne hydroksylowe pochodne PTA zastosowano jako substraty w reakcji enzymatycznego acetylowania za pomocą octanu winylu prowadzonej w warunkach kinetycznego rozdziału. Reakcje prowadzono w różnych rozpuszczalnikach organicznych – dichlorometan, toluen, acetonitryl, cykloheksan, eter dietylowy, eter t-butyłowometylowy; w obecności różnych lipaz. Niestety w żadnym przypadku nie zaobserwowano tworzenia się acetylowej pochodnej. Zamiast tego obserwowano jedynie tworzenie się produktu ubocznego – odpowiedniego P-tlenku, mimo podjęcia odpowiednich środków chroniących przed utlenieniem. Stosunek nieprzereagowanego substratu do utlenionego substratu oznaczony za pomocą <sup>31</sup>P NMR surowej mieszaniny reakcyjnej wahał się od 1:0 do 1:1 w zależności od użytego enzymu i rozpuszczalnika. Wynik ten był nieoczekiwany, ponieważ wiadomo, że PTA jest wysoce odporna na utlenianie.

Podjęto również próby syntezy odpowiednich acetylowych pochodnych, które mogłyby być zastosowane jako racemiczne substraty w reakcji enzymatycznej hydrolizy prowadzonej w warunkach kinetycznego rozdziału. Jednakże acetylowanie pochodnej PTA-CH(OH)Ph chlorkiem acetylu w obecności trietyloaminy nie pozwoliło na otrzymanie pożądanego produktu.

Podjęto próby syntezy racemicznej pochodnej metanosulfonowej PTA-CH(OMs)Ph, która następnie w reakcji z optycznie czynną aminą np. α-feniloetyloaminą, doprowadziłaby do otrzymania aminowej pochodnej PTA – potencjalnego katalizatora. Jednakże reakcja mesylowania bezwodnikiem metanosulfonowym w obecności trietyloaminy, butylolitu bądź wodoru sodu nie doprowadziła do otrzymania oczekiwanej mesylowej pochodnej. Próba zastąpienia bezwodnika mesylowego chlorkiem kamforosulfonylowym również nie powiodła się.

Racemiczny ester PTA-CO<sub>2</sub>Me otrzymano w reakcji litowej pochodnej PTA-CO<sub>2</sub>Li (powstałej w wyniku przepuszczenia gazowego dwutlenku węgla przez roztwór PTA-Li w tetrahydrofuranie) z chlorotrimetylosilanem i następnie trietyloaminą w metanolu. Jednakże pomimo wykonania powyższej syntezy według receptury opisanej w literaturze produkt otrzymałam z niską wydajnością chemiczną. Próby poprawienia wydajności procesu syntezy estru PTA-CO<sub>2</sub>Me tworzącego się z soli PTA-CO<sub>2</sub>Li pozwoliły jedynie na niewielki wzrost wydajności chemicznej. Również próby przekształcenia soli litowej w odpowiedni kwas PTA-CO<sub>2</sub>H jak do tej pory również nie powiodły się.

Racemiczny ester PTA-CO<sub>2</sub>Me poddałam reakcji enzymatycznej hydrolizy w obecności esterazy ze świnięj wątroby (PLE) w mieszaninie rozpuszczalników bufor fosforanowy o pH=7.2 i aceton. Nie zaobserwowano tworzenia się oczekiwanego kwasu po upływie 6 dni.

Zsyntetyzowano siarkową pochodną PTA(S)-CH(OH)Ph w wyniku reakcji PTA-CH(OH)Ph z siarką elementarną, mając nadzieję, na uniknięcie problemów związanych z utlenianiem.

**Grant NCBiR, umowa nr POIG.01.01.02-10-123/09**

**Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku-BIOMASA**  
projekt koordynowany przez Politechnikę Łódzką

W ramach pakietu zadaniowego 3.5 realizowano następujące zadania:

- 1. Badania agregacji polilaktydu zawierającego na jednym z końców łańcucha grupy cieczy jonowej,**
- 2. Otrzymywanie rozgałęzionego polilaktydu poprzez kationową kopolimeryzację laktydu z monomerami zawierającymi grupy hydroksylowe.**

Kierownik zadania: prof. dr hab. Tadeusz Biela

Niezależnie od tych badań, dokonano sukcesywnej analizy próbek laktydu oraz kopolimeru alifatyczno-aromatycznego z udziałem produktów dimeryzacji estrów kwasów tłuszczowych wytworzonych w ramach projektu w PŁ i IBWCh.

#### **Ad 1**

Kontynuując prace dotyczące syntezy i właściwości polimerycznych cieczy jonowych (polimerów zawierających na jednym z końców łańcucha grupy pochodzące z cieczy jonowych - IL) podjęto próby otrzymania gwiazdzystych polimerów laktydu (LA) zawierających grupy IL w rdzeniu (a) lub na końcach łańcucha (b).

a) W procesie kationowej polimeryzacji epichlorohydryny (ECH) otrzymano mieszaninę cyklicznych oligomerów, które rozdzielono metodą destylacji molekularnej oraz krystalizacji na frakcje dimeru, tetrameru i pentameru. Oligomery poddano reakcji z 1-metyloimidazolem otrzymując z wydajnościami >95% odpowiednie ciecze jonowe z anionem  $\text{Cl}^-$ . Otrzymane produkty poddano reakcji z formaldehydem (analogicznie do wcześniej zbadanej reakcji prostych cieczy jonowych) wprowadzając, z wydajnościami ~90% w pozycje 2- pierścienia imidazoliowego, grupę  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . W kolejnym etapie wymieniono anion  $\text{Cl}^-$  na  $\text{BF}_4^-$ . Próby kationowej polimeryzacji LA w warunkach, w których wcześniej z powodzeniem polimeryzowano LA wobec prostych cieczy jonowych zawierających grupy  $-\text{CH}_2\text{OH}$  zakończyły się umiarkowanym powodzeniem (tylko ~70% grup  $\text{CH}_2\text{OH}$  uczestniczyło w inicjowaniu) być może ze względu na ograniczoną rozpuszczalność cyklicznych oligomerów zawierających grupy IL. Ponieważ otrzymane polimery gwiazdziste zawierające w rdzeniu kilka grup cieczy jonowej mają w związku z tym różną liczbę ramion i nie są dobrze zdefiniowane nie kontynuowano badań stereokompleksowania.

b) Uzyskane przez mgr. M. Brzezińskiego polimery gwiazdziste LA zawierające na końcach grupy imidazolu poddano reakcji z halogenkami alkilowymi w celu przekształcenia grup końcowych w grupy cieczy jonowych. Uzyskane produkty były nierozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach. Analiza termogravimetryczna wykazała obecność dwóch frakcji, na krzywej różniczkowej występują maksima przy 295°C i 477°C. Ta ostatnia temperatura jest znacznie wyższa od temperatury rozkładu wielkocząsteczkowego polilaktydu. Powody tego zjawiska są wyjaśniane.

#### **Ad. 2**

Celem było zbadanie możliwości otrzymywania rozgałęzionych polimerów laktydu (LA) poprzez kationową kopolimeryzację laktydu z cyklicznymi eterami o różnej wielkości pierścienia zawierającymi jako podstawnik grupę hydroksymetylową: glicydolem (GLY), 3-metylo-3-hydroksymetylooksetanem (MHMO) i 2-hydroksymetylotetrahydro-furanem (THF- $\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Wykazano, że produkty otrzymane w kopolimeryzacji LA z GLY wykazują multimodalny rozkład ciężarów cząsteczkowych. Zaproponowano mechanizm, zgodnie z którym w początkowym stadium reakcji GLY działa jako inicjator w wyniku czego powstają makrocząsteczki zawierające pierścień oksiranowy na początku łańcucha (a więc makromonomery). W dalszym stadium następuje zarówno wzrost makromonomerów poprzez kopolimeryzację LA z GLY jak i ich polimeryzacja poprzez końcową grupę oksiranową co prowadzi do multimodalnego rozkładu ciężarów cząsteczkowych. Zarówno zależność promienia bezwładności od ciężaru cząsteczkowego jak i analiza właściwości termicznych produktów metodami DSC i termogravimetrii wskazują, że produkty są silnie rozgałęzione. Wprowadzenie jednostek GLY powoduje wyraźny wzrost hydrofilowości na co wskazują pomiary kąta zwilżania.

W kopolimeryzacji LA z MHMO otrzymuje się również produkty rozgałęzione choć porównanie zmierzonych ciężarów cząsteczkowych z wartościami wyliczonymi wskazuje, że efektywność MHMO jako czynnika rozgałęziającego jest mniejsza niż GLY.

W przeciwieństwie do 3- i 4-członowych pierścieni, 5-członowy THF- $\text{CH}_2\text{OH}$  nie ulega kopolimeryzacji, działając wyłącznie jako inicjator polimeryzacji LA. W efekcie uzyskuje się homopolimery LA zawierające na początku łańcucha pierścień THF.

Wyniki badań przedstawiono w publikacji przyjętej do druku w *Polymers for Advanced Technologies*.

W ramach pakietu zadaniowego 4.1 realizowano zadanie:

**Opracowanie nowych materiałów opartych na polilaktydzie i napelniaczach mineralnych do zastosowań na opakowania.**

Kierownik zadania: prof. dr hab. Andrzej Gałęski

*W Samodzielnej Pracowni Struktury Polimerów:*

Celem prac było wytworzenie i zbadanie kompozytów polilaktydu (PLA) z komercyjnym napelniaczem celulozowym o małych ziarnach.

Wytworzono kompozyty PLA 2003D (NatureWorks) z 10-30 %wag. celulozowego napelniacza Arbocel UFC 100 (J.Rettenmaier & Sohne GmbH) o średnim rozmiarze ziaren 8 mikrometrów, które następnie przebadano. Mieszając PLA w stanie stopionym z napelniaczem uzyskano dobrą dyspersję napelniacza.

Stwierdzono, że podczas przetwarzania, masa molowa PLA w kompozytach nie uległa znacznemu zmniejszeniu w stosunku do masy molowej czystego PLA. Podczas jednoosiowego rozciągania w temp. 25°C zaobserwowano obniżenie wydłużenia do zerwania i niewielkie zmiany wytrzymałości kompozytów w stosunku do PLA. Nastąpił natomiast wzrost modułu zachowawczego: moduł kompozytu z 30% wag. napelniacza w temp. 25°C wzrósł w stosunku do modułu czystego PLA o 35%. Uzyskane wyniki były przedmiotem plakatu przedstawionego na konferencji.

*W Zakładzie Fizyki Polimerów:*

Celem prac było wytworzenie nano-kompozytów polilaktydu(PLA) z montmorylonitem (o-MMT) o ulepszonych właściwościach barierowych oraz opracowanie metody określania orientacji płytek o-MMT.

Opracowano metodę rentgenowskiego pomiaru orientacji płytek nanoglinki w nanokompozycie i wyznaczono za jej pomocą orientację płytek MMT w nanokompozytach PLA/MMT otrzymanych różnymi metodami przetwórstwa.

Opracowano technologię wytwarzania nanokompozytów opartych na PLA. Nanokompozyt PLA 4042D (NatureWorks) o-MMT Cloisite 30B (Southern Clay Products) otrzymano mieszając wysuszone składniki w 190 °C przy użyciu wylączarki dwuślimakowej. Następnie, przy pomocy prasy hydraulicznej metodą prasowania, wytworzono folie o grubości 0,5 mm. Zbadano właściwości barierowe tych folii dla tlenu i pary wodnej: oznaczono przenikalność tlenu w 23 °C oraz szybkość przenikania pary wodnej w 38 °C. Zmierzone wartości, dla PLA i nanokompozytu w przypadku tlenu to, odpowiednio, 17,9 i 13,1 ml/ (m<sup>2</sup> 24h), oraz w przypadku pary wodnej, odpowiednio, to 51,2 i 36,5 g/ (m<sup>2</sup> 24h).

Opracowano metodę rentgenowskiego pomiaru orientacji płytek o-MMT w nanokompozytach. Wykazano, że dodatek o-MMT powoduje poprawę właściwości barierowych PLA dla tlenu i pary wodnej. Wyniki badań przedstawiono w postaci publikacji w Eur. Polym.J., a ponadto.będą przedmiotem prezentacji na konferencjach.

**Inne**

**Teresa Basińska**

**"Badania termoczułości warstwy powierzchniowej mikrosfer metodami fluorescencyjnymi" – współpraca w ramach wspólnie realizowanego projektu badawczego, na podstawie porozumienia między PAN i Rumuńską Akademią na lata 2013-2015**

Kierownik projektu: dr hab. Teresa Basińska

Celem badań w ramach projektu jest wyjaśnienie czy warstwa powierzchniowa mikrosfer otrzymywanych na drodze kopolimeryzacji styrenu i makromonomeru poliglicydolu ma właściwości warstwy termoczułej. Prace prowadzone w tym roku były skupione na otrzymaniu i dokonaniu charakterystyki poliglicydolu oraz oddziaływań z sondami fluorescencyjnymi. Scharakteryzowany poliglicydol zastosowano do przeprowadzenia badań oddziaływań z fluoroforami w różnych rozpuszczalnikach i przy różnych stężeniach polimeru, metodami fluorescencyjnymi.

Podjęto badania prowadzące do otrzymania poliglicydolu z kowalencyjnie związanymi fluoroforami stosując łączniki o różnej długości łańcucha.

Otrzymano poliglicydol z kowalencyjnie związanym pirenem, stosując pochodną pirenu ze związanym chlorkiem cyjanuru.

Otrzymano ponadto, ester kwasu p-toluenosulfonowego i alkoholu metylowego pirenu w celu związania kowalencyjnego z poliglicydołem.

**Grant Europejski I-20130111 EC na pokrycie kosztów badań synchrotronowych, udzielony za pośrednictwem DESY Hamburg. Zrealizowany w 2014 r. (1.1.-30.6.2014)**

**Kierownik: A. Pawlak**

Small and wide angle X-ray scattering in situ studies of crystallization and plastic deformation of new biodegradable copolyesters

Przeprowadzone zostały badania nieizotermicznej krystalizacji biodegradowalnych kopoliestrów oraz ich właściwości mechanicznych podczas jednoosiowego rozciągania. Mikrofotografie rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami wykazały formowanie się nanometrowej grubości kryształów w różnych zakresach temperatur, w zależności od kompozycji kopoliestrów. Potwierdzono pogrubianie się kryształów ze wzrostem zawartości części aromatycznej. Podczas jednoosiowego rozciągania dzięki zarejestrowaniu rozpraszania rentgenowskiego pod małymi kątami zaobserwowano rotację kryształów przy różnych wartościach odkształcenia, zależnych od kompozycji kopoliestrów. Dla materiałów zawierających pomiędzy 50% a 80% części aromatycznej występowało ponadto zjawisko kawitacji.

**Grant: Europe project Institute Carnot CONductive and EXtrudable polymers for piezoelectric applications (CONEX), Kierownik: K.Jurczuk, A.Gałęski**

Przeprowadzono badania nad wytwarzaniem kompozytów zawierających nanorurki węglowe oraz wpływem warunków przetwórczych na ich strukturę i właściwości elektryczne. Wykazano wpływ ograniczeń przestrzennych na dyspersję nanorurek węglowych oraz wpływ tego parametry na właściwości elektryczne folii. Uzyskano materiał przewodzący o przewodnictwie powyżej 10 S/m z zawartością 3% wag nanorurek oparty na termoplastycznym poliuretanie.

# SPRAWOZDANIE

## ZE WSPÓŁPRACY Z ZAGRANICĄ

### **Wymiana osobowa**

W 2014 roku w CBMiM PAN gościło 14 pracowników naukowych z zagranicy, a 106 pracowników Centrum przebywało za granicą (w tym jedna osoba na stażu podoktorskim). 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).

### **Ocena merytoryczna i wnioski**

Współpraca naukowa z zagranicą, a szczególnie realizacja wspólnych projektów badawczych odgrywa istotną rolę w realizowaniu programu badawczego CBMiM.

W 2014 r. wspólnie z partnerami z zagranicy opublikowano 19 prac.

SPIS

**PUBLIKACJI, REFERATÓW I KOMUNIKATÓW**

**a.Monografie (rozdziały), syntezy, podręczniki:**

1. P. Bałczewski, A. Bodzioch  
*Quinquevalent Phosphorus Acids*  
Organophosphorus Chemistry, D. W. Allen, J. C. Tebby, D. Loaks (Eds.), The Royal Society of Chemistry Publishing 43, pp. 246 – 347 (2014)
2. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, A. Zając, P. Wach-Panfilow  
*Synthesis of sulfides, sulfoxides and sulfones*  
Comprehensive Organic Synthesis, 2nd edition, P. Knochel, G. A. Molander (Eds), Oxford: Elsevier, vol. 6, pp. 131-174 (2014)
3. J. Drabowicz, P. Kielbasiński, A. Zając, P. Pokora-Sobczak  
*Hypervalent Selenium Derivatives*  
Organoselenium Chemistry: Between Synthesis and Biochemistry, C. Santi (Ed.), Bentham, chapter 5, pp. 120-145 (2014)
4. W.H. Midura, M. Midura  
*Selenium: Inorganic Chemistry*  
Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, R. A. Scott (Ed.) John Wiley, Chichester, pp. 1-27 (2014)
5. Z. Bartczak, A. Gałęski  
*Mechanical Properties of Polymer Blends*  
in: L.A. Utracki, C.A. Wilkie (eds.), Polymer Blends Handbook, 2<sup>nd</sup> Ed. Springer Science+Business Media, New York, Heidelberg, Dordrecht, Chapter 11, pp. 1203-1297 (2014)
6. A. Maciaszek, A. Tomaszewska, P. Guga,  
Selenium and tellurium derivatives of carbohydrates and nucleotid. Rappoport, Z., Ed. The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. John Wiley; 2014; pp. 1237-1278. Notes: ISBN 978-1-118-33693-9
7. A. Kowalewska, M. Nowacka  
*Silicones for Microfluidic Systems* w "Concise Encyclopedia of High Performance Silicones" Eds. Atul Tiwari, Mark D. Soucek, Wiley-Scrivener, Edition1, Chapter 24, pp 371-379 ISBN: 978-1-118-46965-1 (2014)
8. A. Chworoś, W. Smitthipong  
*Bio-inspired nucleic acids based materials*  
Bio-Based Composites for High-Performance Materials: From Strategy to Industrial Application, Wirasak Smitthipong, Rungsima Chollakup, Michel Nardin (Ed.) CRC Press, Taylor & Francis, chapter 2, pp.43-58 (2014)
9. A. Chworoś  
*Rational design of RNA nanoparticles and nanoarrays*  
RNA Nanotechnology, Bin Wang (Ed.), Pan Stanford Publishing, chapter 11, pp.213-234 (2014)
10. J. Chojnowski  
*Ring-Opening Polymerization of Cyclosiloxanes*  
Gelest Silanes and Silicones Handbook, 3<sup>rd</sup> Edition, Barry Arkles and Gerald L. Larson, Morrisville (Eds.), PA 2013, (ukazał się w 2014) pp. 441-451
11. I. Krucińska T. Biela, M. Kowalczuk, M. Puchalski  
*Charakterystyka Surowców Biodegradowalnych Stosowanych w Projekcie w „Biodegradowalne Wyroby Włókniste”, Monografia Politechniki Łódzkiej,*  
I. Krucińska z zespołem (Ed.), ISBN 978-83-7283-639-7, str.16-27, Wyd. 1, Łódź 2014

12. T. Biela, M. Puchalski, I. Krucińska  
*Zmiany Strukturalne Polilaktydu pod Wpływem Przetwórstwa* w „Biodegradowalne Wyroby Włókniste”, Monografia Politechniki Łódzkiej, I. Krucińska z zespołem (Ed.), ISBN 978-83-7283-639-7, str.417-431, Wyd. 1, Łódź 2014.
13. S. Penczek, J. Pretula, K. Kałużyński  
*Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne* w „Biodegradowalne Wyroby Włókniste”, Monografia Politechniki Łódzkiej, Krucińska z zespołem (Ed. I.), ISBN 978-83-7283-639-7, str.4-15, Wyd. 1, Łódź 2014
14. Duda, A. Dworak, P. Kubisa, S. Penczek, S. Słomkowski  
*Słownik terminów dotyczących kinetyki, termodynamiki i mechanizmów polimeryzacji*  
Polimery 59, 606-621 (2014)  
IF 0.617  
15 pkt.

#### **b. Artykuły przeglądowe:**

1. S. Słomkowski, S. Penczek, A. Duda  
*Poly lactides—an overview*  
Polymers for Advanced Technologies **25**, 436–447 (2014)  
IF 1.964  
30 pkt.
2. A. Duda, P. Kubisa, G. Łapienis, S. Słomkowski  
*Milestones in development of a ring-opening polymerization of the heterocyclic monomers—view from a personal perspective*  
Polimery **59**, 9-23 (2014)  
IF 0.617  
15 pkt.
3. A. Duda, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, S. Słomkowski  
*Professor Stanisław Penczek - the polymers world and not only*  
Polimery **59**, 3-8 (2014)  
IF 0.617  
15 pkt.
4. M. Brzeziński, T. Biela  
*Poly lactide nanocomposites with functionalized carbon nanotubes and their stereocomplexes: A focused review*  
Materials Letters **121**, 244-250 (2014)  
IF 2.269  
30 pkt.
5. E. Skorupska, A. Jeziorna, S. Kaźmierski, M. J. Potrzebowski  
*Recent progress in solid-state NMR studies of drugs confined within drug delivery systems*  
Solid State Nuclear Magnetic Resonance **57-58**, 2–16, (2014)  
IF 2.864  
30 pkt.
6. A. Jeziorna, S. Kaźmierski, P. Paluch, E. Skorupska, M.J. Potrzebowski  
*Recent Progress in the Solid-State NMR Studies of Short Peptides: Techniques, Structure and Dynamics*  
Annual Reports on NMR Spectroscopy **83**, 67-143, (2014)  
IF 2.160  
25 pkt.
7. A. Pawlak, A. Gałęski, A. Róžański  
*Cavitation during deformation of semicrystalline polymers*  
Progress in Polymer Science **39**, 921-958 (2014)  
IF 26.854  
50 pkt.

8. A. Pawlak  
*Plastic deformation and cavitation in semicrystalline polymers studied by X-ray methods*  
Polimery **59**, 533-541 (2014)  
IF 0.617  
15 pkt.
9. A.Kowalewska  
*Hybrid polymeric systems bearing bulky derivatives of tris(trimethylsilyl)methane*  
RSC Advances, **4**, 9622-9631 (2014)  
IF 3.708  
35 pkt.
- 10.M. Łubkowska, W. Stańczyk  
*Aminoalkyl functionalized siloxanes*  
Polimery **59**, 763-768 (2014)  
IF 0.617  
15 pkt.
- 11.K. Kulik, J. Baraniak  
*Phosphoramidate Pronucleotides and their Intracellular Activation Mechanism*  
Wiadomości Chemiczne **68** (9-10), 811-831 (2014)  
IF-----  
6 pkt.
- 12.E. Piórkowska  
*Biobased and biodegradable polylactide composites with waste cotton fibres*  
SPE Plastics Research Online [DOI 10.2417/spepro.005257](https://doi.org/10.2417/spepro.005257)  
IF-----, MNiSW -----

**c. Artykuły naukowe:**

1. M. Brzeziński, T. Biedroń, A. Tracz, P. Kubisa, T. Biela,  
*Spontaneous Formation of Colloidal Crystals of PLA Stereocomplex Microspheres*  
Macromolecular Chemistry and Physics **215**, 27-31 (2014)  
IF 2.451  
30 pkt.
2. M. Marzantowicz, K. Pożyczka, M. Brzozowski, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, G. Lapienis  
*From polymer to polyelectrolyte: studies of star-branched poly(ethylene oxide) with lithium functional groups*  
Electrochimica Acta **115**, 612–620 (2014)  
IF 4.086  
40 pkt.
3. J. Pretula, K. Kaluzynski, S. Penczek  
*Copolymerizations of tetraethyl vinylidene phosphonate. Bisphosphonate units in the main polymer chain. II*  
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **52**, 1614–1621 (2014)  
IF 3.245  
35 pkt.
4. E. Zygadlo-Monikowska, Z. Florjanczyk, P. Kubisa, T. Biedron, W. Sadurski, A. Puczyłowska, N. Langwald, J. Ostrowska  
*Lithium electrolytes based on modified imidazolium ionic liquids*  
International Journal of Hydrogen Energy **39**, 2943-2952 (2014)  
IF 2.930  
30 pkt.

5. A. Jaszkievicz, A.K. Błędzki, A. Duda, A. Gałęski, P. Franciszczak  
*Investigation of Processability of Chain-Extended Polylactides During Melt Processing-Compounding Conditions and Polymer Molecular Structure*  
 Macromolecular Materials and Engineering **299**, 307–318 (2014)  
 IF 2.781  
 35 pkt.
  
6. M. Bednarek, M. Basko, T. Biedroń, P. Kubisa, M. Pluta  
*Aggregation of polylactide with carboxyl groups at one chain end in the presence of metal cations*  
 Polymer Bulletin **71**, 1891-1907 (2014)  
 IF 1.941  
 25 pkt.
  
7. Mielanczyk, D. Neugebauer, T. Biela  
*Synthesis and self-assembly behavior of amphiphilic methyl  $\alpha$ -D-glucopyranoside-centered copolymers",*  
 J Polym Res **21**, 413 (2014)  
 IF 1.897  
 25 pkt.
  
8. P. Maksym-Bębenek, T. Biela, D. Neugebauer,  
*Synthesis and investigation of monomodal hydroxy-functionalized PEG methacrylate based copolymers with high polymerization degrees. Modification by "grafting from"*  
 Reactive & Functional Polymers **82**, 33–40 (2014)  
 IF 2.822  
 35 pkt.
  
9. J. Pretula, K. Kaluzynski, R. Szymanski, S. Penczek  
*Polycondensation of H3PO4 with Glycerol: From Branched Structures to Hydrolytically Reversible Gels*  
 Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **52**, 3533–3542 (2014)  
 IF 3.245  
 35 pkt.
  
- 10.M. Bednarek, M. Cichorek  
*Modification of hydrolytic stability of high molecular weight poly(epsilon-caprolactone) by addition of medium molecular weight poly(epsilon-caprolactone) aggregated in the presence of CaO*  
 Polimery **59**, 598-601 (2014)  
 IF 0.617  
 15 pkt.
  
- 11.S. Szymański, P. Paluch, D.T. Gryko, A. Nowak-Król, W. Bocian, J. Sitkowski, B. Koszarna, J. Śniechowska, M. J. Potrzebowski, L. Kozerski  
*Insights into the Tautomerism in meso -Substituted Corroles : A Variable-Temperature  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , and  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy Study.*  
 Chemistry - A European Journal **20**, 1720-1730 (2014)  
 IF 5.696  
 40 pkt.
  
- 12.E. Skorupska, A. Jeziorna, P. Paluch, M.J. Potrzebowski  
*Ibuprofen in Mesopores of Mobil Crystalline Material 41 (MCM-41): A Deeper Understanding.*  
 Molecular Pharmaceutics **11(5)**, 1512-1519 (2014)  
 IF 4.787  
 45 pkt.
  
- 13.T. Pawlak, M.J. Potrzebowski  
*Fine Refinement of Solid-State Molecular Structures of Leu- and Met-Enkephalins by NMR Crystallography.*  
 Journal of Physical Chemistry B **118**, 3298-3309 (2014)  
 IF 3.377  
 30 pkt.

14. T. Pawlak, D. Niedzielska, J. Vícha, R. Marek, L. Pazderski  
*Dimeric Pd(II) and Pt(II) chloride organometallics with 2-phenylpyridine and their solvolysis in dimethylsulfoxide.*  
 Journal of Organometallic Chemistry **759**, 58-66 (2014)  
 IF 2.302  
 30 pkt.
15. K. Szubert, B. Marciniak, M. Dutkiewicz, M.J. Potrzebowski, H. Maciejewski  
*Functionalization of sphaerosilicates via hydrosilylation catalyzed by well-defined rhodium siloxide complexes immobilized on silica.*  
 Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **391**, 150-157 (2014)  
 IF 3.679  
 30 pkt.
16. K. Huben, M. Jewgiński, A. Pabis, P. Paluch, B. Luyd, S. Jankowski  
*The structure of cyclolinopeptide A in chloroform refined by RDC measurements*  
 Journal of Peptide Science **20**, 901-907 (2014)  
 IF 1.862  
 20 pkt.
17. M.K. Jamróz, K. Paradowska, K. Zawada, K. Makarova, S. Kaźmierski, I. Wawer  
*<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR-based sugar profiling with chemometric analysis and antioxidant activity of herbhoneys and honeys*  
 Journal of the Science of Food and Agriculture **94**, 246-255 (2014)  
 IF 1.879  
 35 pkt.
18. M.K. Dudek (Jamróz), S. Kaźmierski, K. Stefaniak, V. B. Gliński, J. A. Gliński  
*Conformational equilibria in selected A-type trimeric procyanidins*  
 Organic & Biomolecular Chemistry **48**, 9837-9844 (2014)  
 IF 3.487  
 35 pkt.
19. A. Nycz, M. Wójcik-Bania, T. Gumuła, M. Hasik, M. Cypryk, Z. Olejniczak  
*Precursors to SiCO ceramics derived from linear poly(vinylsiloxanes) of regular chain composition*  
 J. Eur. Ceram. Soc., **34**, 889-902 (2014)  
 IF 2.307  
 50 pkt.
20. E. Mieczyska, T. Borkowski, M. Cypryk, P. Pospiech, A.M. Trzeciak  
*Palladium supported on triazolyl-functionalized polysiloxane as recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura cross-coupling*  
 Appl. Cat. A Gen. **470**, 24-30 (2014)  
 IF 3.674  
 35 pkt.
21. R. Szymański, S. Sosnowski  
*On narrowing chain-length distributions in dispersed polymerization systems*  
 Macromol. Theory Simul. **23**, 550-554 (2014)  
 IF 1.793  
 25 pkt.
22. K. Piekarska, E. Piórkowska, N. Krasnikova, P. Kulpinski  
*Poly(lactide) Composites with Waste Cotton Fibers: Thermal and Mechanical Properties*  
 Polym. Comp. **35**, 747-751 (2014)  
 IF 1.455  
 30 pkt.
23. M. Kowalczyk, E. Piórkowska, S. Dutkiewicz, P. Sowinski  
*Toughening of poly(lactide) by blending with a novel random aliphatic-aromatic copolyester*  
 Eur. Polym. J. **59**, 59-68 (2014)  
 IF 3.242  
 35 pkt.

24. M. Duechler, L. Peczek, K. Zuk, I. Zalesna, A. Jeziorski, M. Czyz  
*The heterogeneous immune microenvironment in breast cancer is affected by hypoxia-related genes*  
 Immunobiology **219**, 158–165 (2014)  
 IF 3.180  
 30 pkt.
25. A. Gajos-Michniewicz, M. Duechler, M. Czyz  
*miRNA in melanoma-derived exosomes*  
 Cancer Lett. **347**, 29–37 (2014)  
 IF 5.016  
 35 pkt.
26. S. Y. Wu, X. Yang, K. M. Gharpure, H. Hatakeyama, M. Egli, M. H. McGuire, A. S. Nagaraja, T. M. Miyake, R. Rupaimoole, C. V. Pecot, M. Taylor, S. Pradeep, M. Sierant, C. Rodriguez-Aguayo, H. J. Choi, R. A. Previs, G. N. Armaiz-Pena, Li Huang, C. Martinez, T. Hassell, C. Ivan, V. Sehgal, R. Singhanian, H.-D. Han, C. Su, Ji Hoon Kim, H. J. Dalton, C. Kovvali, K. Keyomarsi, N. A. J. McMillan, W. illem W. Overwijk, Jinsong Liu, Ju-Seog Lee, Keith A. Baggerly, Gabriel Lopez-Berestein, Prahlad T. Ram, B. Nawrot, Anil K. Sood  
*2'-OMe-phosphorodithioate-modified siRNAs show increased loading into the RISC complex and enhanced anti-tumour activity*  
 Nature Comm. **5**, 3459 (2014)  
 IF 10.742  
 45 pkt.
27. J. Baraniak, A. Pietkiewicz, R. Kaczmarek, E. Radzikowska, K. Kulik, K. Królewska, M. Cieślak, A. Krakowiak, B. Nawrot  
*N-Acyl-phosphoramidates as potential novel form of gemcitabine prodrugs*  
 Bioorg. Med. Chem. **22**, 2133–2140 (2014)  
 IF 2.951  
 30 pkt.
28. M. Duechler, L. Pęczek, M. Szubert, J. Suzin  
*Influence of hypoxia Inducible factors on the immune microenvironment in ovarian cancer*  
 Anticancer Res. **34**, 2811–2819 (2014)  
 IF 1.872  
 20 pkt.
29. M. Szubert, J. Suzin, M. Duechler, A. Szulawska, M. Czyż, K. Kowalczyk-Amico  
*Evaluation of selected angiogenic and inflammatory markers in endometriosis before and after danazol treatment*  
 Reprod Fertil Dev. **26**, 414–420 (2014)  
 IF 2.577  
 25 pkt.
30. P. Bartos, A. Maciaszek, A. Rosińska, E. Sochacka, B. Nawrot  
*Transformation of a wobble 2-thiouridine to 2-selenouridine through S-geranyl-2-thiouridine as a likely pathway in the cell*  
 Bioorg. Chem. **56**, 49–53 (2014)  
 IF 2.141  
 20 pkt.
31. R. Kaczmarek, E. Radzikowska, J. Baraniak  
*Efficient synthesis of gemcitabine 5'-O-triphosphate using gemcitabine 5'-O-phosphoramidate as an intermediate*  
 Synlett, **25**, 1851–1854 (2014)  
 IF 2.463  
 25 pkt.
32. Krakowiak, R. Pawłowska, B. Kocoń-Rębowska, R. Dolot, W. J. Stec  
*Interactions of cellular Histidine triad nucleotide binding protein 1 with nucleosides 5'-O-monophosphorothioate and their derivatives – implication for desulfuration process in the cell*

- Biochim. Biophys. Acta - General Subject, **1840**, 3357–3366 (2014)  
IF 3.829  
35 pkt.
- 33.P. S. Pallan, Xianbin Yang, M. Sierant, N. D. Abeydeera, T. Hassell, C. Martinez, M. Janicka, B. Nawrot, M. Egli  
*Crystal structure, stability and Ago2 affinity of phosphorodithioate-modified RNAs*  
RSC Adv. **4**, 64901-64904 (2014)  
IF 3.708  
35 pkt.
- 34.P. Gwoździńska, R. Pawłowska, J. Milczarek, L.E. Garner, A.W. Thomas, G.C. Bazan, A. Chworoś  
*Phenylenevinylene conjugated oligoelectrolytes as fluorescent dyes for mammalian cell imaging*  
Chem. Comm. **50**, 14859-14861 (2014)  
IF 6.718  
40 pkt.
- 35.R. Chollakup, W. Smitthipong, A. Chworoś  
*DNA-functionalized polystyrene particles and their controlled self-assembly*  
RSC Adv. **4**, 30648–30653 (2014)  
IF 3.708  
35 pkt.
- 36.M. Krawiecka, B. Kuran, J. Kossakowski, M. Cieślak, J. Kazmierczak-Barańska, K. Królewska, B. Nawrot  
*Synthesis and cytotoxic properties of halogen and aryl-/heteroaryl piperazinyl derivatives of benzofurans*  
Anti-Cancer Agents in Med. Chem. **15**, 115-121 (2014)  
IF 2.939  
35 pkt.
- 37.I. Simkovic, A. Tracz, I. Kelnar, I. Uhliarikova, R. Mendichida,  
*Quaternized and sulfated xylan derivative films.*  
Carbohydrate Polymers. 2014; 99:356-364  
IF 3.916  
40 pkt.
- 38.P. Łyżwa  
*Double asymmetric induction in the synthesis of alpha-aminophosphonic acids mediated by sulfinimines*  
Heteroatom Chem. **25**, 15-19 (2014)  
IF 1.257  
20 pkt.
- 39.M. Rachwalski, S. Kaczmarczyk, S. Leśniak, P. Kielbasiński  
*Highly efficient asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation promoted by chiral heteroorganic aziridinyl ligands*  
ChemCatChem **6**, 873-875 (2014)  
IF 5.407  
35 pkt.
- 40.P. Kielbasiński, J. Łuczak, T. Cierpień, J. Błaszczak, L. Sieroń, K. Wiktorska, K. Lubelska, M. Milczarek, Z. Chilmończyk  
*New enantiomeric fluorine-containing derivatives of sulforaphane: synthesis, absolute configurations and biological activity*  
Eur. J. Med. Chem. **76**, 332-342 (2014)  
IF 3.432  
40 pkt.
- 41.R. Biczak, B. Pawłowska, P. Bałczewski, P. Rychter  
*The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids*

- J. Hazard. Mat. **274**, 181-190 (2014)  
IF 4.331  
45 pkt.
- 42.A.Wzorek, K. D. Klika, J. Drabowicz, A. Sato, J. L. Acena, V. A. Soloshonok  
*The self-disproportionation of the enantiomers (SDE) of methyl n-pentyl sulfoxide via achiral, gravity-driven column chromatography: a case study*  
Org. Biomol. Chem. **12**, 4738-4746 (2014)  
IF 3.487  
35 pkt.
- 43.M. Mikina, M. Mikołajczyk  
*The sila-Pummerer reaction of  $\gamma$ -silyl substituted cycloalkanonyl sulfoxides: the first examples and a new approach to 3-substituted cycloalk-2-enones*  
Tetrahedron Lett. **55**, 3954-3956 (2014)  
IF 2.391  
25 pkt.
- 44.K. Milowska, A. Szwed, M. Zabłocka, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, S. M. Mignani, M. Bryszewska, T. Gabryelak  
*In vitro PAMAM, Phosphorus and Viologen-Phosphorus Dendrimers Prevent Rotenone-Induced Cell Damage*  
Int. J. Pharmaceutics **474**, 42-49 (2014)  
IF 3.785  
35 pkt.
- 45.J. Drabowicz, P. Pokora-Sobczak, D. Krasowska, Z. Czarnocki  
*Optically active t-butylphenylphosphinothioic acid: synthesis, selected structural studies and applications as a chiral solvating agent*  
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. **189**, 977-991 (2014)  
IF 0.827  
15 pkt.
- 46.P. Łyżwa, M. Mikołajczyk  
*Chiral sulfinimines in synthesis of enantiomeric aminophosphonic acids*  
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. **189**, 1174-1192 (2014)  
IF 0.827  
15 pkt.
- 47.W. H. Midura, A. Rzewnicka  
*Asymmetric synthesis of (1S,2R)-1-amino-2-methylcyclopropanephosphonic acid, a phosphonic analog of (-)- norcoronamic acid. Influence of stereochemistry on regioselectivity in sulfoxide/metal exchange*  
Synlett **25**, 2213-2216 (2014)  
IF 2.463  
25 pkt.
- 48.K. Owsianik, W. Wieczorek, A. Balińska, M. Mikołajczyk  
*Synthesis of new sulfonium ylides bearing chiral diazaphospholidine group as reagents for asymmetric cyclopropanation*  
Heteroatom Chem. **25**, 690-697 (2014)  
IF 1.257  
20 pkt.
- 49.J. Drabowicz, P. Pokora-Sobczak, A. Zając, P. Wach-Panfilow  
*The new procedure for the synthesis of optically active t-butylphenylphosphinothioic acid*  
Heteroatom Chem. **25**, 674-677 (2014)  
IF 1.257  
20 pkt.
- 50.W. H. Midura, J. Ścianowski, A. Banach, A. Zając

- Asymmetric synthesis of cyclopropyl phosphonates using chiral terpenyl sulfonium and selenonium ylides*  
Tetrahedron: Asymmetry **25**, 1488-1493 (2014)  
IF 2.165  
25 pkt.
51. A. Szulc, M. Zabłocka, Y. Coppel, Ch. Bijani, W. Dąbkowski, M. Bryszewska, B. Klajnert-Maculewicz, J. P. Majoral  
*A viologen phosphorus dendritic molecule as a carrier of ATP and Mant-ATP: spectrofluorimetric and NMR studies*  
New J. Chem. **38**, 6212-6222 (2014)  
IF 3.159  
30 pkt.
52. M. Wojtczak, S. Dutkiewicz, A. Gałęski, E. Piórkowska  
*Structure and characterization of random aliphatic-aromatic copolyester*  
European Polymer Journal **55**, 86-97, (2014)  
IF 3.242  
35 pkt.
53. Z. Bartczak, A. Róžański, J. Richert  
*Characterization of Clay Platelet Orientation in Polylactide-Montmorillonite Nanocomposite Films by X-Ray Pole Figures*  
European Polymer Journal **61**, 274-284 (2014)  
IF 3.242  
35 pkt.
54. L. Figiel,  
*Effect of the interphase on large deformation behaviour of polymer-clay nanocomposites near the glass transition: 2D RVE computational modelling.*  
Computational Materials Science **84**, 244-254 (2014). [Corrigendum: Computational Materials Science **89**, 264 (2014)]  
IF 1.879  
30 pkt.
55. D. Weidt, L. Figiel  
*Finite strain compressive behaviour of CNT/epoxy nanocomposites: 2D versus 3D RVE-based modelling.*  
Computational Materials Science **82**, 298-309 (2014)  
IF 1.879  
30 pkt.
56. K. Jurczuk, A. Gałęski, E. Piórkowska  
*Strain hardening of molten thermoplastic polymers reinforced with poly(tetrafluoroethylene) nanofibers.*  
Journal of Rheology **58**, 589-605 (2014)  
IF 3.276  
45 pkt.
57. L. Jasinska-Walc, M.R. Hansen, D. Dudenko, A. Róžański, M. Bouyahyi, M. Wagner, R. Graf, R. Duchateau  
*Topological behavior mimicking ethylene-hexene copolymers using branched lactones and macrolactones*  
Polymer Chemistry **5**, 3306-3310 (2014)  
IF 5.368  
45 pkt.
58. X. Li, G.B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, C. Collogoub, G. Regnier, A. Róžański  
*Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites*  
Polymer **55**, 248-257 (2014)  
IF 3.766  
40 pkt.

59. T. Makowski, R.M. Moustafa, P. Uznański, W. Zajączkowski, W. Pisula, A. Tracz, B.R. Kaafarani  
*Structural, Thermo-Optical, and Photophysical Properties of Highly Oriented Thin Films of Quinoxalinophenanthrophenazine Derivative*  
 J. Phys. Chem. C **118**, 18736–18745 (2014)  
 IF 4.835  
 35 pkt.
60. T. Makowski, D. Kowalczyk, W. Fortuniak, D. Jeziorska, S. Brzeziński, A. Tracz  
*Superhydrophobic properties of cotton woven fabrics with conducting 3-D network of multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs*  
 Cellulose **21**, 4659–4670 (2014)  
 IF 3.033  
 45 pkt.
61. M. Gosecka, T. Basinska, S. Slomkowski, A. Tracz, M.M. Chehimi  
*Mechanism of particle formation in radical emulsion copolymerization of styrene with  $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinylbenzyl-polyglycidol macromonomer*  
 Polymer **55**, 788-797 (2014)  
 IF 3.766  
 40 pkt.
62. M. Gosecka, S. Slomkowski, T. Basińska  
*Interactions of serum proteins and alkaline phosphatase with poly(styrene/ $\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinylbenzyl-polyglycidol) microspheres with various surface concentration of polyglycidol*  
 Polym. Adv. Technol. **25**, 1264-1272 (2014)  
 IF 1.964  
 30 pkt.
63. M. Wróbel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznański  
*Thin a-SiC:H Films Formed by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD using Dimethylsilane and Trimethylsilane Precursors*  
 Chem. Vap. Deposition **20**, 112–117 (2014)  
 IF 1.371  
 25 pkt.
64. M. Wróbel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznański  
*Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition from methylsilane precursors. 1. Growth mechanism and chemical structure of deposited a-SiC:H films*  
 Thin Solid Films **564**, 222-231 (2014)  
 IF 1.867  
 30 pkt.
65. M. Wróbel, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, P. Uznański  
*Remote hydrogen microwave plasma chemical vapor deposition from methylsilane precursors. 2. Surface morphology and properties of deposited a-SiC:H films*  
 Thin Solid Films **564**, 232–240 (2014)  
 IF 1.867  
 30 pkt.
66. K. Kur-Kowalska, M. Przybył, P. Ziółczyk, P. Sowiński, E. Miller  
*Fluorescence properties of 3-amino phenylboronic acid and its interaction with glucose and ZnS:Cu quantum dots.*  
 Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014; 129:320-325.  
 IF 2.129  
 30 pkt.
67. Biczak, R.; Bałczewski, P.; Pawłowska, B.; Bachowska, B., and Rychter, P. Comparison of phytotoxicity of selected phosphonium ionic liquid. Ecological Chemistry and Engineering S - Chemia i Inżynieria Ekologiczna S. 2014; 21:(2):281-295.  
 IF- brak  
 15 pkt.

68. B. Miksa, M. J. Potrzebowski  
*Analyses of synthetic biodegradable polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time of-flight (MALDI-TOF) versus enhanced laser desorption/ionization (ELDI-TOF) mass spectrometry using the parylene surface*  
 Przetwórstwo Tworzyw **1(157)/20**, 50–56 (2014)  
 IF- brak  
 5 pkt.
69. M. Sierant, B. Miksa  
*Nanolipopolymerosomes with a fluorescent wall as imaging agents in a medical diagnostic*  
 Przetwórstwo Tworzyw **1(157)**, 88-91 (2014)  
 IF-brak  
 5 pkt.
70. J. Błaszczuk  
*Handling of selenomethionines in macromolecular refinement*  
 Biochem. Anal. Biochem. **3**, 155 (2014)  
 IF-brak  
 -----
71. X. Li, G. B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, G. Regnier, A. Rózański  
*Graphene-based Multilayered Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites via Forced Assembly Coextrusion*  
 ANTEC 2014 - Proceedings of the Technical Conference & Exhibition, Society of Plastics Engineers, ISBN 978-0-9850112-4-6, pp. 609-613.  
 IF-brak  
 -----
72. S. Samanta, I. Bakas, G. Yilmaz, E. Cabet, A. Lilienbaum, X. Sun, M. Gosecka, T. Basińska, S. Słomkowski, A. Singh, D. K. Aswal, Y. Yagci, M. M. Chehimi  
*Antibacterial Flexible Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate Sheets Through Sequential Diazonium and Hydrophilic Polymer Surface Chemistries*  
 J Colloid Sci. and Biotechnol. **3**, 58-67 (2014)  
 IF-brak  
 -----
73. P. Bartos L. Piotrowski, B. Nawrot, G. Pratviel, E. Sochacka  
*The possible pathway of oxone-mediated desulfuration of 2-thiouridine*  
 Collection Symposium Series **14**, 163-166 (2014)  
 IF-brak  
 -----
74. M. Wojtczak, A. Gałęski, S. Dutkiewicz, E. Piórkowska  
*The influence of chemical composition of aliphatic-aromatic copolyesters on their properties*  
 AIP Conference Proceedings **1599**, 214-217 (2014)  
 IF-brak  
 -----
75. A. Pawlak  
*Plastic deformation and cavitation in semi-crystalline polymers*  
 AIP Conference Proceedings **1599**, 118-121 (2014)  
 IF-brak  
 -----
76. A. Rosińska, A. Maciaszek, P. Bartos, E. Sochacka, B. Nawrot  
*Chemical transformation of 2-thiouridine into 2-seleno-uridine via newly discovered S-geranyl-2-thiouridine*  
 Proceedings Coll. Symp. Ser. **14**, 358-360 (2014)  
 IF-brak  
 -----
77. Graczyk, A.; Jędrzejczyk, D.; Pawłowska, R., and Chworoś, A. The complex of tRNA with cytochrome C in gel studies  
 Hocek, M. XVIth Symposium on Chemistry of Nucleic Acid

Components; Cesky Krumlov. Prague: Academy of Sciences of the Czech Republic; 2014; 14:283-284. Collection Symposium Series  
IF-brak  
-----

78.T. Pawlak, P. Paluch, A. Jeziorna, G. D. Bujacz, M.J. Potrzebowski,  
*Slow and Very Fast MAS Solid State NMR Study of Biopolymers.*  
Macromolecular Symposia **339**, 60-69 (2014)  
IF-brak  
-----

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

1. P. Paluch, T. Pawlak, M. Oszajca, W. Lasocha, M.J. Potrzebowski  
*Fine refinement of solid state structure of racemic form of phospho-tyrosine employing NMR Crystallography approach.*  
Solid State Nuclear Magnetic Resonance (2014), DOI: [10.1016/j.ssnmr.2014.08.002](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2014.08.002)  
IF 2.864  
30 pkt.
2. P. Sowinski, E. Piorkowska, S.A.E. Boyer, J.M. Haudin, K. Zapala.  
*The role of nucleating agents in high pressure-induced gamma-crystallization in isotactic polypropylene.*  
Coll. Polym. Sci. DOI: [10.1007/s00396-014-3445-z](https://doi.org/10.1007/s00396-014-3445-z)  
IF 2.410  
30 pkt.
3. A. Maciaszek, A. Krakowiak, M. Janicka, A. Tomaszewska, M. Sobczak, B. Mikołajczyk, P. Guga  
*LNA Units Present in (2'-OMe)-RNA Strand Stabilize Parallel Duplexes (2'-OMe)-RNA/[All-R<sub>p</sub>-PS]-DNA and Parallel Triplexes (2'-OMe)-RNA/[All-R<sub>p</sub>-PS]-DNA/RNA. An Improved Tool for Inhibition of Reverse Transcription.*  
Organic & Biomolecular Chemistry, DOI: [10.1039/C4OB02364A](https://doi.org/10.1039/C4OB02364A)  
IF 3.487  
35 pkt.
4. M. Sierant, S. Kaźmierski, A. Róžański, P. Paluch, U. Bienias, B.J. Miksa  
*Nanocapsules Q123 for 5-fluorouracil delivery decorated with a poly(2-ethylhexyl methacrylateco-7-(4-trifluoromethyl)coumarin acrylamide) cross-linked wall.*  
New J. Chem. (2015) DOI: [10.1039/c4nj02053g](https://doi.org/10.1039/c4nj02053g)  
IF 3.159  
30 pkt.
5. M. Grala, Z. Bartczak,  
*Morphology and mechanical properties of high density polyethylene-POSS hybrid nanocomposites obtained by reactive blending.*  
Polymer Engineering and Science, DOI: [10.1002/pen.24048](https://doi.org/10.1002/pen.24048)  
IF 1.441  
25 pkt.
6. A. Kowalewska, M. Nowacka  
*Synthesis of Ladder Silsesquioxanes by in situ Polycondensation of Cyclic Tetravinylsiloxanetetraol Silicon,* DOI [10.1007/s12633-014-9209-z](https://doi.org/10.1007/s12633-014-9209-z)  
IF 0.704  
20 pkt.
7. Piotr Paluch, Julien Trébosc, Yusuke Nishiyama, M. J. Potrzebowski, M. Malon, J.P. Amoureux  
*Theoretical study of CP-VC: a simple, robust and accurate fast MAS method for analysis of dipolar C-H interactions under rotation speed faster then ca 60 kHz*  
Journal of Magnetic Resonance, DOI:[10.1016/j.jmr.2015.01.002](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2015.01.002)  
IF 2.315  
30 pkt.

8. M. Nowacka, A. Kowalewska, K. Gadzinowska  
*Alkali-metal-directed hydrolytic condensation of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane*  
Silicon, DOI: [10.1007/s12633-014-9249-4](https://doi.org/10.1007/s12633-014-9249-4)  
IF 0.704  
20 pkt.

-----2015-----

9. E. Radzikowska, J. Baraniak  
*Synthesis of PS/PO-chimeric oligonucleotides using mixed oxathiaphospholane and phosphoramidite chemistry*  
Org. Biomol. Chem. **13**, 269-276, (2015)  
IF 3.487  
35 pkt.
10. E. Łodyga-Chruścińska, M. Symonowicz, A. Sykula, A. Bujacz, E. Garribba, M. Rowińska-Zyrek, E. Klewicka, S. Oldziej, M. Janicka, K. Królewska, M. Cieślak, K. Brodowska  
*Chelating ability and biological activity of hesperetin Schiff base*  
J. Inorg. Biochem. **143**, 34-47 (2015)  
IF 3.274  
35 pkt.
11. A. Zubrowska, E. Piórkowska, A. Kowalewska, M. Cichorek  
*Novel blends of polylactide with ethylene glycol derivatives of POSS.*  
Coll. Polym. Sci. **293**, 23-33 (2015)  
IF 2.410  
30 pkt.
12. M. Pluta, E. Piórkowska  
*Tough and transparent blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*  
Polym. Test. **41**, 209-218 (2015)  
IF 1.816  
40 pkt
13. A.P. Dabkowska, A. Michanek, L. Jaeger, M. Rabe, A. Chworos, F. Hook, T. Nylander, E. Sparr  
*Assembly of RNA nanostructures on supported lipid bilayers*  
Nanoscale **7**, 583-596 (2015)  
IF 6.739  
40 pkt
14. W. Bocian, P. Paluch, A. Nowak-Król, D.T. Gryko, M. Potrzebowski, J. Śniechowska, J. Sitkowski, E. Bednarek, L. Kozerski  
*The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , and  $^{19}\text{F}$  NMR chemical shifts assignments in 5,10,15-tris (pentafluorophenyl)tetra-15N corrole at 191 K.*  
Magnetic Resonance in Chemistry **53**, 167-171 (2015)  
IF 1.559  
20 pkt
15. P. Guga, A. Tomaszewska  
*Unexpected loss of stereoselectivity in ring-opening reaction of 2-alkoxy-2-thio-1,3,2-oxathiaphospholanes with a pyrophosphate anion*  
Chirality **27**, 115-122 (2015)  
IF 1.724  
25 pkt
16. M. Cieślak, L. Peczek, J. Kazmierczak-Barańska, P. Przygodzka  
*Downregulation of Striatin leads to hyperphosphorylation of MAP2, induces depolymerization of microtubules and inhibits proliferation of HEK293T cells.*  
FEBS Lett. **589**, 222-230, (2015)  
IF 3.341  
30 pkt.

17. B. Łukasik, M. Mikołajczyk, G. Bujacz, R. Żurawiński  
*Synthesis and absolute configuration of both enantiomers of 4,5-dihydro-3-(formyl)cyclopent-2-enone acetonide as a new chiral building block for prostanoid synthesis.*  
 Org. Biomol. Chem. **13**, 807-816 (2015)  
 IF 3.487  
 35 pkt
18. S.M. Mignani, M. Bryszewska, B. Klajnert-Maculewicz, M. Zabłocka, J.-P. Majoral  
*Advances combination therapies based on nanoparticles for efficacious cancer treatment: an analytic report.*  
 Biomacromolecules, **16**,1-27 (2015)  
 IF 5.788  
 40 pkt.
19. M.A. Guseva, V.A. Gerasin, O.K. Garishin, V.V. Shadrin, O.A. Plekhov, A. Pawlak  
*Thermal effects under elastic and plastic deformation of polyethylene.*  
 Polymer, **56**, 416-427 (2015)  
 IF 3.766  
 40 pkt

#### c.2. Lista Struktur Zdeponowanych w PDB (Protein Data Bank):

**4RYV** - Crystal structure of LIPR-10.1A protein from yellow lupine in complex with trans-zeatin

#### d. Referaty:

##### d.1. referaty - konferencje międzynarodowe:

1. P. Kielbasiński, M. Kwiatkowska, L. Madalińska  
*Hydrolytic enzyme-based syntheses of enantiopure heteroatom derivatives as precursors to chiral catalysts*  
 2nd Symposium on Biotransformations for Pharmaceutical and Cosmetic Industry  
 23-24.10.2014, Warszawa
2. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Zajac, P. Wach- Panfilow, W. Ciesielski, O. Michalski, D. Kulawik, S. Miroshnychenko, M. Pyzalska, B. Dudzinski, S. Zdanowska, M. Deska., P. Pokora-Sobczak, T. Makowski  
*Substituents with a Stereogenic Heteroatom as a Tool to Induce Chirality in the Derivatives with the Potential Application in the Chemistry of New Materials or as Chiral Auxiliaries*  
 2nd International Conference on Chemical Engineering: Innovative Materials and Processes ICCE 2014  
 5-8.11. 2014, Iasi, Romania
3. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Łopusiński, P. Pokora - Sobczak, M. Urbaniak, M. Szyrej, W. Wieczorek  
*Phenol - Derived Chiral Auxiliaries as Substrates in the Synthesis of Optically Active Phosphonic Acid Derivatives: Synthetic and Structural Aspects*  
 The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC-20)  
 28.06-02.07.2014, Dublin, Ireland
4. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Zajac, P. Wach- Panfilow, W. Ciesielski, O. Michalski, D. Kulawik, M. Pyzalska, B. Dudzinski, P. Pokora-Sobczak, M. Urbaniak, T. Makowski  
*Chirality of the Derivatives of Thiophenes (Mono, Oligo and Poly), Fullerenes C60 and Multiwalled Nanotubes Arising from Heteroatom- containing Substituents*  
 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26),  
 24-29.08.2014, Istanbul, Turkey

5. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Zając, P. Wach-Panfilow, W. Ciesielski, O. Michalski, B. Dudziński, T. Makowski  
*Chiral oligo(poly)thiophenes, multiwalled nanotubes, and fullerene C60 functionalized with substituents containing a stereogenic phosphinyl phosphorus atom*  
 FloHet-2014  
 02-05.03.2014, Gainesville, USA
6. B. Nawrot  
*tRNA damage under oxidative stress*  
 Advances in Bioorganic Chemistry  
 20-22.06.2014, Edinburgh University, Fribush Centre, Szkocja, UK.
7. A. Chworos  
*RNA Nanoparticles for Controlled Gene Expression Regulation in a Model Cell System*  
 BIT's 4th Annual World Congress of Molecular & Cell Biology  
 25-28.04.2014, ChRL, Dalian
8. E. Sochacka, K. Kraszewska, M. Sobczak, P. Bartos, K. Ebenryter, A. Rosinska, M. Cypryk, R. Szczepanowski, B. Nawrot.  
*Codon-Anticodon Interactions In Relation To tRNA Damage In Oxidative Stress*  
 XXI Round Table on nucleosides, nucleotides and nucleic acids  
 24-28.08.2014, Poznań
9. M. Döchler  
*Exosomes as vehicles for small interfering RNA transfection.*  
 Mini-Symposium on Frontiers of Nucleic Acid Therapeutics,  
 1.09.2014, Łódź
10. M. Cypryk  
*Polysiloxanes as catalyst supports*  
 10th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-X)  
 10-16.X.2014, Zhengzhou, Chiny
11. T. Biela, M. Brzeziński  
*Supramolecular polylactides by the cooperative interaction of the end groups of the enantiomeric chains and stereocomplexation (referat na zaproszenie organizatorów)*  
 IUPAC 10th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (NMS-X),  
 10-15.10.2014, Zhengzhou, Chiny
12. S. Slomkowski, M. Gosecka, T. Basinska  
*Core-shell microspheres and microsphere assemblies – materials for medical diagnostics*  
 Advanced Functional Polymers for Medicine 2014  
 26-28.05.2014, University of Liege, Sart-Tilman, Belgium
13. M. Gosecka, J. Pietrasik, T. Basinska, S. Slomkowski  
*Surfaces with controlled hydrophilicity and gradient morphology*  
 5th US-Poland Workshop: Thermodynamics of Complex Fluids and Interfaces  
 11-13.06.2014, University of Warsaw, Warsaw, Poland
14. S. Slomkowski  
*Polymer and hybrid nano- and microparticles for medical applications*  
 P2M, Precision Polymer Materials  
 13-17.01.2014, Zakopane, Poland
15. S. Slomkowski, M. Gosecka, T. Basinska  
*Mechanisms of emulsion copolymerization of styrene and hydrophilic macromonomers*  
 Frontiers of polymer colloids: from synthesis to macro-scale and nano-scaled application  
 20-24.06.2014, Prague, Czech Republic
16. S. Slomkowski  
*Advantages and disadvantages of polymer carriers of nucleic acids*  
 Mini-symposium on frontiers of nucleic acid therapeutics

01.09.2014, Lodz, Poland

17. S. Slomkowski, M. Gosecka, M. Gosecki, M. Gadzinowski, T. Basinska  
*Core-shell nano and microparticles with shape and morphology tailored for their applications in medical diagnostics and drug delivery*  
MAM-14 Symposium on Macro- and Supramolecular Architectures and Materials,  
23-27.11.2014, Johannesburg, South Africa
18. A. Galeski  
*Properties of disentangled polymers leading to all-polymer nanocomposites.*  
Polsko-Ukraińskie Seminarium "Polymer nanomaterials from synthesis to application",  
Przedstawicielstwo PAN w Kijowie i Instytut Chemii Związków Wielkocząsteczkowych UAN  
8.12.2014, Kijów, Ukraina
19. M. Stepień, G.Y.H. Choong, D.S.A De Focatiis, L. Figiel  
*Elongational and shear rheological behaviour of polylactides: comparison of phenomenological (Giesekus) and molecularly-based (Rolie-Poly) models.*  
6th International Conference on Polymer Behaviour  
22-26.09.2014, Vienna, Austria,
20. L. Figiel.  
*Interphase effects on polymer nanocomposite processing: physically-based multiscale modelling.*  
11th World Congress on Computational Mechanics  
20-25.06.2014, Barcelona, Spain
21. M. Stepień, L. Figiel  
*Extensional melt flow behaviour of polylactide-clay nanocomposites: experiments and computational modelling.*  
5th International Conference on Advanced Nanomaterials  
2-4.07.2014, Aveiro, Portugal
22. A. Galeski, K.Jurczuk, A.Pawlak, E.Piorkowska  
*All-polymer nanocomposites by plastic deformation of single polymer crystals*  
6th International Conference on Polymer Behavior  
22-26.09.2014, Wiedeń, Austria
23. A. Galeski, S.Galeski, E.Piorkowska, K.Jurczuk, G.Regnier, A.Rozanski  
*Crystallization and melting phenomena in nanofiber-reinforced polymer nanocomposites*  
8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites  
16-19.09.2014, Drezno, Niemcy
24. A. Rozanski, A.Galeski  
*Amorphous phase of semicrystalline polymers-structure, physical state and their role in mechanical properties.*  
Fifth Young European Scientists Workshop  
07-11.09.2014, Cracow, Poland.
25. M.J. Potrzebowski  
*Simple and robust method for analysis of local molecular motion of side-groups in crystalline peptides and proteins by 2D and 3D NMR spectroscopy under fast magic angle spinning Bio-NMR*  
4th Annual User group Meeting of Bio-NMR  
05-08.05.2014, Warszawa, Polska
26. M.J. Potrzebowski  
*Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Systems – Solid State NMR Studies*  
VIIIth Symposium – Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences  
24-26.09.2014, Warszawa, Polska
27. M.J. Potrzebowski, E. Skorupska, P. Paluch, A. Jeziorna  
*Mesoporous Silica Nanoparticles as a Drug Delivery Systems - Solid State NMR Studies*  
Polsko - Koreańskie Sympozjum Chemii Organicznej  
02-08.11.2014, Kangwon National University, Korea Południowa.

28. T. Pawlak, M.J. Potrzebowski  
NMR Crystallography and Chain diffusion in PLLA crystals as detected by Solid-State NMR  
Euromar 2014 Magnetic Resonance Conference  
29.07–03.08.2014, Zurich, Szwajcaria

#### d.2. referaty - konferencje krajowe:

1. W. H. Midura  
*Cyklopropylowe sulfotlenki: synteza, zastosowania i niespodzianki*  
VII Seminarium „Postępy w syntezie związków nieracemicznych”,  
15-18.10.2014, Świeradów
2. S. Penczek  
*Postęp w badaniach polimeryzacji cyklicznych estrów*  
57 Zjazd Naukowy PTChem  
14-18.09.2014, Częstochowa, Polska
3. A. Duda, M. Socka  
*Stereochemiczne aspekty homo- i kopolimeryzacji laktydów*  
57 Zjazd Naukowy PTChem,  
14-18.09.2014, Częstochowa, Polska
4. A. Duda, S. Słomkowski  
*Kontrolowana synteza homo- i kopolimerów laktydu. Mikrosfery i folie na podstawie PLA do zastosowań biomedycznych*  
BIOMASA, BIODEGRADOWALNE POLIMERY, KOMPOZYTY I MATERIAŁY WŁÓKNISTE  
13-14.11.2014, Łódź
5. T. Biela  
*Prezentacja-sprawozdanie z realizacji zadań PZ1.1 Projektu BIOGRATEX*  
BIOGRATEX, BIODEGRADOWALNE WYROBY WŁÓKNISTE  
13-14.11.2014, Łódź
6. M. Bednarek  
*Prezentacja-sprawozdanie z realizacji zadań PZ3.5 Projektu BIOMASA*  
BIOMASA, BIODEGRADOWALNE POLIMERY, KOMPOZYTY I MATERIAŁY WŁÓKNISTE,  
13-14.11.2014, Łódź
7. W. Stańczyk, T. Ganicz, K. Gradzińska, A. Kowalewska, J. Kurjata, K. Różga-Wijas  
*Polidryczne silseskwoksany jako nano-nośniki*  
57 Zjazd PTChem.  
14-18.09.2014, Częstochowa
8. S. Słomkowski, W. Fortuniak, J. Chojnowski, J. Kurjata, U. Mizerska  
*Mikrosfery i Mikrokapsuły Polisiloksanowe - Synteza i Właściwości*  
57 Zjazd PTChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
9. S. Słomkowski, T. Basińska, M. Gadzinowski, M. Gosecki, J. Kurjata, A. Duda, S. Penczek, P. Lewiński, M. Socka, J. Pretula, K. Kałużyński  
*Kontrolowana synteza homo- i kopolimerów laktydu. Mikrosfery i folie na podstawie PLA do zastosowań biomedycznych*  
Konferencja „Biomasa, biodegradowalne polimery, kompozyty i materiały włókniste”  
13-14.11.2014, Łódź
10. A. Gałęski, K. Jurczuk, A. Pawlak, E. Piórkowska  
*Właściwości polimerów z rozplątаныmi makrocząsteczkami*  
57 Zjazd PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
11. M. Potrzebowski, A. Jeziorna, S. Kaźmierski, E. Skorupska

*Analiza strukturalna układów złożonych z systemów przenoszenia leków i substancji czynnych farmakologicznie z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w cieple stałym.*

XLV Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań  
1-2.12.2014, Kraków

12. M.J. Potrzebowski  
*Oddziaływania „gość-gospodarz” w makrocyclicznych układach heteroorganicznych i mezoporowatych nanokrzemionkach - badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR w cieple stałym.*  
Minisymposium sekcji NMR Polskiego Towarzystwa Chemicznego  
14.11.2014, Warszawa
13. M.J. Potrzebowski  
*Krystalografia NMR*  
XLV Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań  
1-2.12.2014, Kraków
14. M.J. Potrzebowski  
*Mezoporowate nanomateriały krzemowe jako nośniki leków - badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR w cieple stałym.*  
Konferencja: Mała Wielka Nauka – mikro, nano i co dalej...?  
4-5.12.2014, Politechnika Łódzka, Łódź
15. E. Skorupska, A. Jeziorna, M.J. Potrzebowski  
*Applications of Solid State Nuclear Magnetic Resonances in research of selected active pharmaceutical ingredients embedded in mesoporous nanocrystalline materials*  
IV Wyjazdowa Sesja Naukowa Doktorantów Politechniki Łódzkiej.  
14-16.04.2014, Rogów
16. T. Pawlak  
NMR Crystallography and molecular dynamic evaluation for structures using GIPAW methodology  
Spotkanie Polskich użytkowników programu Accelrys  
20-21.05.2014, Warszawa

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

1. J. Drabowicz  
*Oligo(Poly)Thiophenes, Multiwalled Nanotubes and Fullerene C60 Functionalized with Substituents Containing a Stereogenic Sulfur or Phosphorus Atom: Synthetic and Structural Studies*  
Uniwersytet w Perugi, Włochy
2. J. Drabowicz  
*Achiral and Chiral Heteroatom Containing Reagents: Syntheses, Structural Studies and Applications*  
Uniwersytet Kraju Basków, San Sebastian, Hiszpania
3. B. Nawrot  
*tRNA damage under oxidative stress, consequences to be modified.*  
Catholic University, Leuven, Belgium
4. M. Cypryk  
*New catalysts of telomerisation (equilibration) of cyclic siloxanes with alkoxysilanes*  
Dow Corning Europe, Senef, Belgia
5. T. Basińska  
*Hydrophilic polymer microspheres: synthesis, properties, applications*  
Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Berlin, Niemcy
6. T. Basińska  
*Polyglycidol: an useful hydrophilic agent for manufacturing of biomaterials*  
Universite Denis Diderot (Paris 7.), CNRS, ITODYS, Francja

7. S. Słomkowski  
*Very small polymer particles and medicine*  
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie , Niemcy
8. L. Figiel  
*Computational modelling of processing and properties of polimer nanocomposites*  
University of Nottingham, Luty 2014.
9. A. Gałęski  
*Properties of disentangled polymers leading to all-polymer nanocomposites*  
Arts et Metiers, ParisTech, 13 Nov.2014, Paryż

**d.4. wykłady na zaproszenie instytucji krajowych – nie będące referatami czy wykładami w trakcie konferencji ani działalnością dydaktyczną**

1. P. Kielbasiński  
*Chiralne związki heteroorganiczne - ich chemoenzymatyczne syntezy i zastosowanie w syntezie asymetrycznej*  
IChO PAN, Warszawa, 8 maja 2014
2. P. Kielbasiński  
*Stereochemia. Biokataliza w chemii organicznej*  
POLPHARMA, Starogard Gdański, 19 grudnia 2014.
3. B. Nawrot  
Modyfikowane siarką oligonukleotydy DNA i RNA jako sondy do badań biologicznych,  
Sesja Naukowa dedykowana Profesorowi Andrzejowi Małkiewiczowi z okazji rocznicy 75 Urodzin,  
Wydział Chemiczny PŁ, 26 czerwca 2014 r
4. M. Duchler  
*Exosomes as Vehicles for Small Interfering RNA transfection*  
Mini-symposium FRONTIERS OF NUCLEIC ACID THERAPEUTICS , Łódź, 1 września 2014 r
5. B. Nawrot  
Co każdy chemik ma do zawdzięczenia krystalografii ? DNA, RNA... i ja.  
Festiwal Nauki, Techniki i Sztuki w Łodzi Dyskusja Panelowa dla Doktorantów, UŁ, 10.04.2014 r.

**e. Komunikaty:**

**e.1. komunikaty - konferencje międzynarodowe:**

1. P. Kielbasiński, M. Kwiatkowska, L. Madalińska  
*Hydrolytic enzyme-based syntheses of enantiopure heteroatom derivatives as precursors to chiral catalysts*  
Conference on Novel Enzymes / COST Meeting  
14-17.10.2014, Ghent, Belgium
2. M. Deska, S. Miroshnychenko, S. Zdanowska, D. Krasowska, J. Drabowicz,  
*Ionic Liquids Derived From Compounds Containing a Stereogenic or Achiral Heteroatom*  
26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26)  
24-29.08.2014, Istanbul, Turkey
3. Paulina Bartos L. Piotrowski, B. Nawrot, G. Pratviel, E. Sochacka.  
*The possible pathway of oxone-mediated desulfuration of 2-thiouridine*  
XVI Symposium on Chemistry on Nucleic Acid Components  
8-13.06.2014, Cesky Krumlov

4. M. Baško, P. Kubisa, A. Duda, S. Kaźmierski  
*Cationic copolymerization of racemic- $\beta$ -butyrolactone with L,L-lactide*  
 Second CEEP Workshop on Polymer Science,  
 24-25.10.2014, Iasi, Rumunia
5. M. Bednarek, M. Basko, T. Biedron, P. Kubisa  
*Cationic Ring-Opening Polymerization As A Method For The Synthesis of Functionalized Polylactide*  
 2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials  
 15-17.10.2014, Nicea, Francja
6. K. Gradzińska, W. Stańczyk, A. Kowalewska  
*Spectroscopic studies of novel silsesquioxane derivatives*  
 XV International Seminar of PhD Students on Organometallic and Coordination Chemistry  
 05-09.04.2014, Świeradów Zdrój
7. A. Pawlak  
*Plastic deformation and cavitation in semi-crystalline polymers*  
 7th International Conference on Times of Polymers and Composites (TOP) 2014  
 22-26.6.2014, Ischia, Włochy
8. M. Wojtczak, A. Gałęski, S. Dutkiewicz, E. Piórkowska  
*The influence of chemical composition and nucleation on aliphatic-aromatic copolyesters' crystallization*  
 22nd International Conference on Polymer Characterization (Polychar)  
 8-11.04.2014, Stellenbosch, RPA
9. M. Wojtczak, A. Gałęski, S. Dutkiewicz, E. Piórkowska  
*Aliphatic-aromatic copolyesters of various chemical composition*  
 6th International Conference on Polymer Behaviour (ICPB)  
 22-26.09.2014, Wiedeń, Austria
10. M. Wojtczak, A. Gałęski, S. Dutkiewicz, E. Piórkowska  
*The influence of chemical composition of aliphatic-aromatic copolyesters on their properties*  
 7th International Conference on Times of Polymers and Composites (TOP) 2014  
 22-26.06.2014, Ischia, Włochy
11. K. Jurczuk, P. Michalak, J. Krajenta, A. Galeski  
*Making all-polymer fibrillar nanocomposites*  
 POLYCHAR 22 World Forum on Advanced Materials  
 7-11.04.2014, Stellenbosch, RPA
12. K. Jurczuk, A. Galeski  
*Thermoplastic elastomers reinforced with poly(tetrafluoroethylene) nanofibers*  
 6th International Conference on Polymer Behaviour  
 22-26.09.2014, Wiedeń, Austria
13. K. Jurczuk, A. Galeski, E. Piórkowska  
*Strain hardening of molten thermoplastic polymers reinforced with poly(tetrafluoroethylene) nanofibers*  
 30th International Conference of the Polymer Processing Society  
 8-12.06.2014, Cleveland, USA
14. A. Rozanski, A. Krajenta  
*Amorphous phase of polypropylene-physical state and its role in selected properties*  
 Polychar 22 World Forum on Advanced Materials  
 8-11.04.2014, Stellenbosch, RPA
15. X. Li, G. B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, G. Regnier, A. Rozanski  
*Graphene-based Multilayered Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites via Forced Assembly Coextrusion*  
 28-30.04.2014, ANTEC, Las Vegas, Nevada, USA,

16. P.Sowinski, E.Piorkowska, S.A.E.Boyer, J.M.Haudin, K.Zapala  
*Nucleation of high pressure gamma form in isotactic polypropylene.*  
22nd World Forum on Advanced Materials Polychar  
7-11.04.2014, Stellenbosch, RPA
17. J.Bojda, E.Piorkowska  
*Shear-induced Crystallization of Polylactides with Different D-lactide Content.*  
30th International Conference Of the Polymer Processing Society  
8-12.06.2014, Cleveland, OH, USA
18. J.Bojda, E.Piorkowska  
*Shear-induced Crystallization of Polylactides with Different D-lactide Content.*  
6th International Conference on Polymer Behaviour  
22-26.09.2014, Vienna, Austria
19. P.Sowinski, E.Piorkowska, S.A.E.Boyer, J.M.Haudin, K.Zapala  
*Nucleation of high pressure gamma form in isotactic polypropylene.*  
6th International Conference on Polymer Behaviour  
22-26.09.2014, Vienna, Austria
20. M.Wojtczak, A.Galeski, S.Dutkiewicz, E.Piorkowska  
*Aliphatic-aromatic copolyesters of various chemical composition.*  
6th International Conference on Polymer Behaviour  
22-26.09.2014, Vienna, Austria
21. J.Bojda, E.Piorkowska  
*Shear-induced Crystallization of Polylactides with Different D-lactide Content*  
Workshop on recent advances and new perspectives in polymer crystallization,  
29-30.09.2014, Genova, Italy
22. B. Miksa  
*Analizy syntetycznych polimerów biodegradowalnych metodą spektrometrii mas z udziałem matrycy (MALDI-TOF) kontra pomiary za pomocą wzmocnienia laserowej desorpcji/ionizacji (ELDI-TOF) z wykorzystaniem parylenu.*  
Diagnostics  
2-7.02.2014, Aprica, Włochy
23. B. Miksa  
*Fluorescencyjnych nanolipopolimersomów jako bezpiecznych kontrastów w diagnostyce medycznej.*  
Diagnostics  
2-7.02.2014, Aprica, Włochy
24. T. Pawlak, M.J. Potrzebowski  
*Chain Diffusion in PLA Crystals as Detected by Solid-State NMR*  
VIIIth Symposium - Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences  
24-26.09.2014, Warszawa
25. P. Paluch, T.Pawlak, J.Trebosc, T.Polenova, J.P.Amoureux, M.J.Potrzebowski  
*2D and 3D CP-VC as a Tool for Dynamics Study*  
VIIIth Symposium - Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences  
24-26.08.2014, Warszawa

## **e.2. komunikaty - konferencje krajowe:**

1. P. Bałczewski, J. Skalik, E. Kowalska  
*Nowa reakcja syntezy (hetero)acenów i jej tiomodyfikacja*  
57 Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem,  
14-18.09.2014, Częstochowa
2. E. Krawczyk, G. Mielniczak, M. Koprowski, K. Owsianik  
*Synteza związków z rodziny homoizoflawnonów*

VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój

3. J. Ścianowski, W. H. Midura, A. Banach, A. Zając  
*Asymetryczna epoksydacja i cyklopropanowanie z użyciem chiralnych ylidów sulfoniowych i selenoniowych*  
VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój
4. P. Pokora-Sobczak, G. Mielniczak, D. Krasowska, A. Zając, J. Drabowicz  
*Wybrane chiralne kwasy t-butyloarylotiofosfinowe i ich analogi selenowe: syntezy racematów i związków enancjomerycznie czystych (wzbogaconych)*  
VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój
5. Bujnicki, J. Drabowicz, M. Mikołajczyk  
*Sole dialkoksylsulfoniowe*  
VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój
6. A. Zając, P. Wach-Panfilow, J. Drabowicz  
*Synteza i badania strukturalne pochodnych fulerenu C<sub>60</sub> funkcjonalizowanych grupami ze stereogenicznym heteroatomem*  
VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój
7. P. Łyżwa, M. Mikołajczyk,  
*Chiralna N-(p-tolilosulfinylo)-cynamaldimina: nowy, wszechstronny reagent w asymetrycznej syntezie strukturalnie zróżnicowanych kwasów aminofosfonowych*  
VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój
8. Łukasik, R. Żurawiński, M. Mikołajczyk  
*Synteza i absolutna konfiguracja obu enancjomerów acetonidu 4,5-dihydroksy-3-formylocyklopent-2-enonu*  
VII Seminarium „Postępy w Syntezie Związków Nieracemicznych”  
15-18.10.2014, Świeradów Zdrój
9. K. Jastrzębska, P. Guga  
*Stereozdefiniowane tiofosforanowe analogi DNA zawierające wtrącone jednostki nukleozydowe typu LNA*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii,  
7-8.05.2014, Łódź
10. P. Bartos, E. Sochacka, A. Maciaszek, A. Rosińska, B. Nawrot  
*Synteza S-geranylowanych 5-podstawionych-2-tiourydyn*  
57 Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
11. A. Tomaszewska  
*Synteza i właściwości fizykochemiczne stereozdefiniowanych tiofosforanowych analogów „dinukleotydów” GNA*  
57 Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
12. S. Sosnowski  
*Nowe narzędzie do modelowania procesów polimeryzacji*  
57 Zjazd PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
13. B. Gostyński  
*Kwantowomechaniczne badania struktury silseskwioksanów oraz mechanizmu enkapsulacji w nich jonów metodą DFT*

14. M. Bednarek, T. Biedroń, P. Kubisa  
*Mikrocząstki stereokompleksów polilaktydu*  
57 Zjazd Naukowy PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
15. G. Łapienis  
*Właściwości gwiazdzistych polilaktydów*  
57 Zjazd Naukowy PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
16. P. Lewiński  
*Organiczne katalizatory/inicjatory polimeryzacji laktydu*  
57 Zjazd Naukowy PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
17. Kowalewska\*, M. Nowacka, T. Makowski Supramolekularna organizacja liniowych silseskwioksanów na powierzchni miki.  
57. Zjazd PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
18. M. Nowacka  
*Synteza i właściwości silseskwioksanów zawierających ugrupowania pirenowe*  
Mała Wielka Nauka - Mikro, nano i co dalej?  
04-05.12.2014, Łódź
19. T. Basińska, M. Gosecka, S. Słomkowski  
*Zastosowanie mikrosfer poli(styren/poliglicydol) jako uniwersalnych nośników białek. Funkcjonalne nano i mikrocząstki – synteza oraz zastosowania w innowacyjnych materiałach i technologiach*  
Konferencja w ramach projektu FUNANO, POIG.01.01.02-12-028/09;
20. K. Gradzińska, W. Stańczyk, A. Kowalewska  
*Funkcjonalizowane silseskwioksany jako modelowe nanonośniki leków*  
Mała Wielka Nauka - Mikro Nano i co dalej..  
04-05.12.2014, Łódź
21. E. Piórkowska, A. Gałęski, A. Żubrowska, K. Piekarska, P. Sowiński, Z. Bartczak, A. Kowalewska, M. Cichorek, J. Morawiec  
*Wytwarzanie nowych materiałów kompozytowych na bazie polilaktydu oraz napełniaczy mineralnych i celulozowych do zastosowań na opakowania*  
Biomasa, biodegradowalne polimery, kompozyty i materiały włókniste.  
13-14.11.2014, Łódź
22. A. Krajenta  
*Wpływ modyfikacji fazy amorficznej na wybrane właściwości fizyczne polimerów częściowo krystalicznych*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
7-8.05.2014, Łódź
23. A. Krajenta  
*Wpływ modyfikacji fazy amorficznej na wybrane właściwości fizyczne polimerów częściowo krystalicznych*  
Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej  
3-8.07.2014, Uniejów
24. A. Krajenta, A. Róžański  
*Wpływ modyfikacji fazy amorficznej na wybrane właściwości fizyczne polimerów częściowo krystalicznych*  
57. Zjazd PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa

25. A.Różański, L. Jasińska-Walc, M.R. Hansen, D. Dudenko, M. Bouyahyi, R. Duchateau  
*Kopoliestry na bazie laktonów: synteza, struktura oraz wybrane właściwości*  
57. Zjazd PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
26. .M.Pluta, E.Piorkowska  
*Przeźroczyste materiały polilaktydowe o podwyższonej ciągliwości. Struktura i właściwości fizyczne.*  
57. Zjazd PTChem i SiTPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
27. E.Piórkowska, J. Bojda, M. Cichorek  
*Krystalizacja polilaktydów i ich struktura powstająca pod wpływem odkształceń ścinających i jednoosiowego odkształcenia*  
Konferencja: Biomasa, biodegradowalne polimery, kompozyty i materiały włókniste  
13-14.11.2014, Łódź
28. A.Gałęski, E. Piórkowska, M. Kowalczyk, M. Wojtczak, S. Dutkiewicz, A. Pawlak, K. Jurczuk, J. Morawiec, M. Pluta, P. Sowiński  
*Badanie procesów przetwarzania PLA, IBPE oraz mieszanin PLA-IBPE*  
Konferencja: Biomasa, biodegradowalne polimery, kompozyty i materiały włókniste  
13-14.11.2014, Łódź
29. M. Cichorek, E. Piórkowska  
*Wpływ struktury chemicznej polilaktydu na jego właściwości mechaniczne*  
Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej,  
3-8 .07.2014, Uniejów
30. M. Cichorek, E. Piórkowska  
*Wpływ struktury chemicznej polilaktydu na jego właściwości mechaniczne.*  
Mała Wielka Nauka - Mikro, Nano i co dalej?  
4-5.12.2014, Łódź
31. P.Sowinski, E.Piorkowska, S.A.E.Boyer, J.M.Haudin  
*Zarodkowanie wysokociśnieniowej formy gamma izotaktycznego polipropylenu w warunkach nieizotermicznych.*  
Mała Wielka Nauka - Mikro, Nano i co dalej?  
4-5.12.2014, Łódź
32. E. Skorupska, M. J. Potrzebowski  
*Metodologia badań farmakologicznie czynnych kokryształów umieszczonych w MCM-41 z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym.*  
Mała Wielka Nauka - Mikro, Nano i co dalej?  
4-5.12.2014, Łódź
33. E. Skorupska, M. J. Potrzebowski  
*Opracowanie metodologii badań niesteroidowych leków przeciwzapalnych umieszczonych w matrycy krzemowej z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym*  
Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej  
3-8 lipca 2014, Uniejów
34. E. Skorupska, A. Jeziorna, P.Paluch, M. J. Potrzebowski  
*Metodologia badań kokryształu BA/FBA umieszczonego w MCM-41 z wykorzystaniem spektroskopii NMR ciele stałym*  
57. Zjazd naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
35. Skorupska, M. J. Potrzebowski  
*Opracowanie metodologii badań niesteroidowych leków przeciwzapalnych umieszczonych w matrycy krzemowej z wykorzystaniem spektroskopii NMR w ciele stałym*  
V Sesja magistrantów i doktorantów łódzkiego środowiska chemików –reprezentantka doktorantów CBMiM wytypowana w eliminacjach  
17.06.2014. Łódź

36. P.Paluch, T.Pawlak, J.Trebosc, T.Polenova, J.P.Amoureux, M.J.Potrzebowski  
*2D i 3D CP-VC jako narzędzie do badania dynamiki*  
 XLV Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań  
 1-2.12.2014, Kraków
37. J. Śniechowska, P. Paluch, M. J. Potrzebowski  
*Synteza i badania strukturalne chloryn*  
 II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
 7-8.05.2014, Łódź
38. J. Śniechowska, P. Paluch, M.J. Potrzebowski  
*Synteza i badania strukturalne modyfikowanych porfirynoidów*  
 57. Zjazd naukowy PTChem i SITPChem  
 14-18.09.2014, Częstochowa

#### **f. Postery:**

##### **f.1. postery - konferencje międzynarodowe**

1. B. Bujnicki, J. Drabowicz, M. Mikina, M. Mikołajczyk, P. Pokora-Sobczak  
*Synthesis of chiral sulfinates under high pressure*  
 XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
 21.11. 2014, Łódź
2. Łukasik, R. Żurawiński, M. Mikołajczyk  
*A new approach to the synthesis of enantiomerically pure rosaprostol stereoisomers*  
 XVII International Symposium "Advances in Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
 21.11. 2014, Łódź
3. T. Cierpień, P. Kielbasiński  
*Synthesis of new fluorinated isoselenocyanate analogs of sulforaphane*  
 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26)  
 24-29.08.2014, Istanbul, Turkey
4. M. Kwiatkowska  
*First Attempts at the Enzyme-Promoted Kinetic Resolution of Hydroxy Derivatives of PTA*  
 20th International Conference on Phosphorus Chemistry  
 28.06-03.07 2014, Dublin, Ireland
5. J. Skalik, P. Bałczewski, P. Uznański, D. Guziejewski, W. Ciesielski, S. Kania, J. Kuliński  
*Synthesis and optoelectrical properties of new (hetero)acenes*  
 XVth International Krutyń Summer School 2014 "Challenges to open up the new era of organic photonics and electronics from material to market - from Asian perspective"  
 8-14.06.2014, Krutyń Masurian Lake District, Poland
6. E. Kowalska, P. Bałczewski  
*A new reaction of electrophilic cyclization of diarylmethanols activated by high-power ultrasounds in water-solvent system*  
 XVth International Krutyń Summer School 2014 "Challenges to open up the new era of organic photonics and electronics from material to market - from Asian perspective"  
 8-14.06.2014, Krutyń Masurian Lake District, Poland
7. G.M Salamończyk  
*The Arbuzov reaction on dendrimer terminus. Synthesis of phosphorus-containing dendrimers capped with phosphonic acids*  
 XVII International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”  
 21.11.2014, Łódź

8. E. Krawczyk, G. Mielniczak, K. Owsianik, M. Koprowski  
*Asymmetric Synthesis of Eucomol via Enantioselective Oxidation of Enolphosphates*  
 20th International Conference on Phosphorus Chemistry  
 28.06-03.07.2014, Dublin, Ireland
9. M. Koprowski, P. Bałczewski  
*A New Methodology of Synthesis of Phosphonotetrahydronaphthalenes*  
 20th International Conference on Phosphorus Chemistry  
 28.06-03.07.2014, Dublin, Ireland
10. A. Sobczak, J. Krysiak, W. H. Midura  
 Study on the behaviour of carbanions derived from phosphonocyclopropanes with sulfanyl substituent  
 XVII International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”  
 21.11.2014, Łódź
11. J. Ścianowski, W. H. Midura, A. Banach, A. Zając  
*Isothiocieneole and isoselenocieneole as reagents for asymmetric epoxidation and cyclopropanation*  
 XVII International Symposium „Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds”  
 21.11.2014, Łódź
12. D. Krasowska, A. Łopusiński, P. Pokora, A. Sobczak, M. Urbaniak, M. Szyrej, W. Wieczorek, J. Drabowicz  
*Cyclic Chiral Phosphonic Acid Derivatives Based on Phenol Residue Containing Chiral Auxiliaries, Syntheses and Reactivity*  
 20th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-20)  
 29.06 -04.07.2014, Budapest, Hungary.
13. S. Miroshnychenko, D. Krasowska, M. Deska, D. Kulawik, S. Zdanowska, J. Chrzanowski, J. Drabowicz  
*The Search for the New Chiral Ionic Liquides with Tetracoordinated and/or Hypervalent Heteroatoms*  
 20th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-20)  
 29.06 -04.07.2014, Budapest, Hungary.
14. P. Pokora-Sobczak, G. Mielniczak, D. Krasowska, A. Zając, J. Drabowicz  
*Optically active t-butylarylphosphinothio(seleno)ic acids: syntheses and the use as chiral solvating agents (CSA)*  
 20th International Conference on Phosphorus Chemistry  
 28.06-03.07.2014, Dublin, Ireland
15. D. Kulawik, W. Ciesielski, J. Drabowicz, V. Pavlyuk, M. Pyzalska, S. Zdanowska, B. Dudziński  
*Functionalization carbon nanotubes by compounds with a sulphur and phosphorous stereogenic heteroatoms*  
 20th International Conference on Organic Synthesis  
 29.06 -04.07.2014, Budapest, Hungary
16. J. Chrzanowski, J. Drabowicz, M. Kłos  
*Thioureas Derived From Optically Active  $\alpha$ -(2-Pyridyl)ethylamine*  
 20th International Conference on Organic Synthesis (ICOS-20)  
 29.06 -04.07.2014, Budapest, Hungary
17. J. Chrzanowski, J. Drabowicz, P. Kielbasiński, S. Kaczmarczyk  
 Diaryloxazaspirosulfuran derivatives from chiral amines or aminoalcohols  
 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26)  
 24-29.08.2014, Istanbul, Turkey.
18. S. Miroshnychenko, S. Zdanowska, D. Krasowska, M. Deska, J. Chrzanowski, D. Kulawik, J. Drabowicz  
*The search for new chiral ionic liquids with tetracoordinated and/or hypervalent heteroatoms*  
 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26)  
 24-29.08.2014, Istanbul, Turkey

19. A. Zając, P. Wach-Panfilow, J. Drabowicz  
*Attempts at the synthesis and structural studies of fullerene C60 functionalized with a chiral sulfur atom containing group*  
 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26)  
 24-29.08.2014, Istanbul, Turkey
20. J. Drabowicz, D. Krasowska, J. Chrzanowski, P. Pokora- Sobczak, G. Mielniczak  
*Some Heteroatom-containing Compounds Based on the Bidentate Hexafluorocumyl Ligand: Synthesis, Structure and Reactivity*  
 1st International Symposium on Halogen Bonding (ISXB-1)  
 18-22.06.2014, Porto- Cesareo (Italy)
21. M. Deska, S. Miroszynchenko, S. Zdanowska, D. Krasowska, J. Drabowicz  
*Ionic Liquides Derived From Compounds Containing a Stereogenic or Achiral Heteroatom*  
 26th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-26)  
 24-29.08.2014, Istanbul, Turkey
22. A. Graczyk, D. Jedrzejczyk, R. Pawlowska, A. Chworos  
*The Complex of tRNA with Cytochrome C in Gel Studies*  
 XVI Symposium on Chemistry on Nucleic Acid Components  
 8-13.06.2014, Cesky Krumlov
23. A. Rosińska, A. Maciaszek, P. Bartos, E. Sochacka, B. Nawrot  
*Chemical transformation of 2-thiouridine into 2-selenouridine via newly discovered S-geranyl-2-thiouridine*  
 XVI Symposium on Chemistry on Nucleic Acid Components  
 8-13.06.2014, Cesky Krumlov
24. K. Jastrzębska, P. Guga  
*P-stereodefined oligo(deoxyribonucleotide phosphorothioate)s containing PS-LNA units*  
 Chirality 2014 - 26th International Symposium on Chiral Discrimination  
 27-30.07.2014, Czechy, Praga
25. A. Tomaszewska, A. Maciaszek, K. Jastrzębska, B. Mikołajczyk, P. Guga  
*Stereocontrolled Synthesis of "GNA-Dinucleoside" Phosphorothioates by the Oxathiaphospholane Approach*  
 Chirality 2014 - 26th International Symposium on Chiral Discrimination  
 27-30.07.2014, Czechy, Praga
26. A. Rosińska, K. Kraszewska, P. Bartos, M. Sobczak, E. Sochacka, B. Nawrot  
*Studies on desulfuration of selected 2-thiouridines (identified in the wobble position of tRNA) present in RNA oligomers*  
 XXI Round Table on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids,  
 24-28.08.2014, Poznań
27. R. Pawlowska, D. Jedrzejczyk, M. Janicka, A. Chworos  
*Structural analogs of tRNA form a Complex with Cytochrome C*  
 FEBS-EMBO  
 30.08-4.09.2014, Paryż
28. E. Radzikowska, R. Kaczmarek, D. Korczyński, J. Baraniak  
*Synthesis of (N3'→P5')thio-phosphoramidate dimers based on utilization of the 4-methoxy-1-oxido-2-picolyl functionality as an intermolecular nucleophilic catalytic group*  
 XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
 21.11.2014, Łódź
29. R. Kaczmarek, D. Korczyński, J. Baraniak  
*Synthesis of 5'-O-thiophosphorylating derivatives of ribavirin*  
 XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
 21.11.2014, Łódź
30. P. Guga, A. Tomaszewska

*Unexpected loss of stereoselectivity in ring-opening reaction of 2-alkoxy-2-thio-1,3,2-oxathiaphospholanes with a pyrophosphate anion*

XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"

21.11.2014, Łódź

31. K. Jastrzębska, P. Guga  
*Synthesis and properties of complexes of stereodefined PS-DNA/LNA oligomers with complementary DNA and RNA templates*  
XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
21.11.2014, Łódź
32. L. Czernek, M. Döchler  
*Exosome uptake is influenced by the differentiation status of immune cells*  
18th Gliwice Scientific Meetings  
21-22.11.2014, Gliwice
33. J. Kazmierczak-Baranska, M. Cieslak, M. Sobczak, B. Mikolajczyk, B. Nawrot  
*Striatin/PP2A complex modulates microtubules dynamics via regulation of MAP2 phosphorylation*  
FEBS-EMBO  
30.08-4.09.2014, Paryż
34. K. Królewska, M. Cieslak, B. Kuran, M. Krawiecka, J. Kossakowski, I. Wybranska, B. Nawrot  
*New benzo[b]furane and dicarboximide derivatives with anticancer activity studies on the mechanism of action in human cells*  
FEBS-EMBO  
30.08-4.09.2014, Paryż
35. S. Wu, X. Yang, M. Egli, K. Ghaupure, H. Hatakeyama, M. McGuire, R. Rupaimoole, T. Miyake, M. Taylor, S. Pradeep, A. Nagaraja, M. Sierant, R. Singhanian, C. Rodriguez-Aguayo, N. McMillan, G. Lopez-Berestein, P. Ram, B. Nawrot, A. K. Sood.  
*Evoking potent RNAi response using novel 2'-OMe-phosphorodithioated modified siRNAs*  
105th Annual Meeting of the American Association for Cancer Research  
5-9. 04.2014. San Diego, CA. Philadelphia (PA).
36. P. Bartos, B. Nawrot, E. Sochacka  
*Desulfuration of 5-substituted 2-thiouridines under model conditions of oxidative stress*  
XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
21.11.2014, Łódź
37. P. Trzcinski, B. Michalski, P. Lipiec, E. Szymczyk, L. Peczek, B. Nawrot, L. Chrzanowski, J. Kasprzak  
*Recovery of left ventricular function among patient after myocordial infarction – the significance of serum leptin and resistin concentration and metabolic syndrome*  
EuroEcho-Imaging 2014  
3–6.12.2014, Wiedeń, Austria
38. B. Gostyński, M. Cypryk  
*Density functional study of the mechanism of encapsulation of ions in silsesquioxanes*  
XVII Intern. Symposium "Progress in Heteroorganic Chemistry"  
21.11.2014, Łódź
39. M. Brzeziński, M. Florczak T. Biela  
*Telechelic 2-ureido-4[1H]-pyrimidinone-functionalized poly(lactides) and their stereocomplexes*  
IUPAC World Polymer Congress, MACRO 2014  
6-11.07.2014, Chang-Mai, Tailandia
40. A. Michalski, A. Lewandowska, M. Brzeziński, T. Biela, A. Duda  
*Star-shape Polylactide Stereocomplexes with  $\beta$ -Cyclodextrin Core as a Potential Drug Delivery System.*  
IUPAC World Polymer Congress, MACRO 2014  
6-11.07.2014, Chang-Mai, Tailandia
41. A. Michalski, J. Libiszowski, A. Duda

- Racemization as a Side Reaction in Organocatalytic Polymerization of L,L-lactide.*  
8th International Conference on Polymer and Fiber Biotechnology 2014  
24-27.05.2014, Braga, Portugal
42. M. Brzeziński, T. Biedroń, B. Wiktorska, T. Biela, P. Kubisa  
*The influence of PLLA and PDLA architectures and their end groups on stereocomplexation*  
8th International Conference on Polymer and Fiber Biotechnology 2014  
24-27.05.2014, Braga, Portugal
  43. M. Basko, M. Bednarek, P. Kubisa  
*Cationic Copolymerization of L,L-Lactide with Hydroxyl Substituted Cyclic Ethers*  
International Conference on Bio-Friendly Polymers, From Scientific Aspects to Processing and Applications  
18-21.05.2014, Budapest, Węgry
  44. M. Bednarek, T. Biedroń, P. Kubisa  
*Microparticles of Polylactide stereocomplexes*  
Silesian Meetings on Polymer Materials, POLYMAT60  
30.06-1.07.2014, Zabrze
  45. M. Basko, M. Bednarek, P. Kubisa  
*Functional Polymers by Activated Monomer Mechanism*  
Silesian Meetings on Polymer Materials, POLYMAT60  
30.06-1.07.2014, Zabrze
  46. P. Lewiński  
*A new class of metal-free catalysts/initiators for PLA synthesis.*  
Silesian Meetings on Polymer Materials, POLYMAT60  
30.06-1.07.2014, Zabrze
  47. M. Socka, A. Duda  
*Precision (Co)polymerization of Aliphatic Cyclic Carbonates with Suppression of Transesterification*  
P2M Winter School  
13-17.01.2014, Zakopane.
  48. M. Socka, A. Duda  
*Precision Synthesis of Trimethylene Carbonate and Lactide Copolymers via Polymerization with Suppression of Transesterification*  
Second CEEP Workshop on Polymer Science  
24-25.10.2014, Iasi, Rumunia
  49. A. Michalski, A. Lewandowska, M. Brzeziński, T. Biela, A. Duda  
*Star-shape Polylactide Stereocomplexes as Potential Materials to Drug Delivery Systems.*  
Second CEEP Workshop on Polymer Science  
24-25.10.2014, Iasi, Rumunia
  50. A. Michalski, A. Lewandowska, M. Brzeziński, T. Biela, A. Duda  
*Star-shape Polylactide Stereocomplexes with  $\beta$ -Cyclodextrin Core.*  
1st International Conference- Science for Business: Innovations for textiles, polymers and leather  
14.10.2014, Łódź.
  51. M. Nowacka, A. Kowalewska  
*Pyrene functionalized polysilsesquioxanes*  
Silesian Polymer Meetings POLYMAT 60  
30.06-01.07.2014, Zabrze
  52. M. Nowacka, A. Kowalewska, W. Maniukiewicz  
*Synthesis, properties and crystal structure of (3-mercaptopropyl)octahedral silsesquioxanes*  
XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
21.11.2014, Łódź
  53. K. Gradzińska, A. Kowalewska, P. Sowiński

- Preparation of functionalized core-shell PS-POSS microcapsules and microspheres with diverse structure of the silica walls*  
XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
21.11.2014, Łódź
54. W. Fortuniak, J. Chojnowski, S. Słomkowski, A. Nyczyk, P. Pospiech, U. Mizerska  
*The synthesis of silicon oxycarbide microspheres from a polysiloxane precursor*  
XVII ISOS 2014  
3-8.08.2014, Berlin
  55. U. Mizerska, W. Fortuniak, P. Pospiech, J. Chojnowski, S. Słomkowski  
*Hydrophilic and hydrophobic polysiloxane microspheres*  
XVII ISOS 2014  
3-8.08.2014, Berlin
  56. P. Pospiech, J. Chojnowski, W. Fortuniak, U. Mizerska, K. Strzelec  
*Immobilized palladium on siloxane microspheres: application as recoverable catalyst for the coupling reaction*  
XVII ISOS 2014  
3-8.08.2014, Berlin
  57. T. Basinska, M. Gosecka, J. Pietrasik, M.M. Chehimi, S. Słomkowski  
 *$\alpha$ -tert-butoxy- $\omega$ -vinylbenzyl-polyglycidol macromonomer – an useful reagent for preparation of materials for biosciences*  
Silesian Meetings on Polymer Materials, POLYMAT60  
Zabrze, 30.06.2014-01.07.2014
  58. K. Różga-Wijas, W. Stańczyk  
*Conjugation of aldehyde modified polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with doxorubicin*  
XVII International Symposium "Advances in the Chemistry of Heteroorganic Compounds"  
21.11.2014, Łódź
  59. K. Gradzińska, W. Stańczyk, A. Kowalewska  
*Studies of novel silsesquioxane derivatives*  
SILESIAN MEETINGS ON POLYMER MATERIALS POLYMAT60  
30.06-01.07.2014, Zabrze,
  60. E.Z. Frątczak, P. Uznański, M. Moneta,  
*Characteristics of the organization of organic semiconductors thin films using spectroscopic ellipsometry, FTIR spectroscopy and AFM microscopy*  
13th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids,  
06-10.06.2014, Świeradów Zdrój, Poland
  61. M. Wojtczak, A. Gałęski, A. Krzan  
*Degradation of polyethylenes containing oxo-accelerating additives*  
6th International Conference on Polymer Behaviour (ICPB)  
22-26.09.2014, Wiedeń, Austria
  62. M. Wojtczak, A. Gałęski, S. Dutkiewicz, E. Piórkowska  
*The influence of chemical composition and nucleation on aliphatic-aromatic copolyesters' crystallization*  
Workshop on Recent advances and new perspectives in polymer crystallization  
29-30.09.2014, Genowa, Włochy
  63. A. Galeski, S. Galeski, E. Piórkowska, K. Jurczuk, G. Regnier, A. Rozanski  
*Crystallization and melting phenomena in nanofiber reinforced polymer nanocomposites*  
Workshop on Recent Advances and New Perspectives in Polymer Crystallization.  
29-30.09.2014, Genua, Włochy
  64. A. Krajenta, A. Róžański  
*The modification of amorphous phase of polypropylene – the impact on the selected properties*  
Polychar 22 World Forum on Advanced Materials  
8-11.04.2014, Stellenbosch, RPA

65. D.Jeziorska, W. Fortuniak, D. Kowalczyk, T. Makowski, S. Brzeziński  
*Morphology of the surface of cotton fabrics with conducting network of multiwalled carbon nanotubes with superhydrophobic properties*  
International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials  
2-6.09.2014, Toronto, Ontario
66. T.Makowski, T.Ganicz, B.R.Kaafarani, W.A.Stanczyk  
*Phase transition in oriented layers of discotic liquid crystals as seen by hot stage AFM and thermo-optical studies (TOA)*  
International Conference on Scanning Probe Microscopy on Soft and Polymeric Materials  
2-6.09.2014, Toronto, Ontario,
67. P. Sowiński, E. Piorkowska, J.-M. Haudin, S.A.E. Boyer, K. Zapala  
*Nucleation of high pressure gamma form in isotactic polypropylene.*  
Workshop on recent advances and new perspectives in polymer crystallization,  
29-30.09.2014, Genua, Włochy.
68. K. Trzeciak-Karliowska, Z. Urbańczyk-Lipkowska, P. Zielińska, M.J. Potrzebowski  
*MAS NMR study of interaction of antimicrobial peptide dendrimers with phospholipids*  
International Conference on Antimicrobial Research  
1-3.10.2014, Madryt, Hiszpania
69. W. Dąbkowski  
*Viologen dendrimer as carrier of ATP: spectrofluorimetric and NMR studies*  
XVII International Symposium „Advanced in the Chemistry of Heteroorganic Compounds  
21.11.2014, Łódź
70. J. Śniechowska, P. Paluch, M. J. Potrzebowski  
*Synthesis and Structural Study of Selected Chlorin*  
8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines  
22-27.06.2014, Stambuł, Turcja
71. P. Paluch, J. Śniechowska, D. Gryko, B. Koszarna, M. J. Potrzebowski  
*NMR Study of 5,10,15-Tris(pentafluorophenyl)corrole*  
8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines  
22-27.06.2014, Stambuł, Turcja
72. Koszarna, D. T. Gryko, A. Nowak-Król, S. Szymański, P. Paluch, W. Bocian, J. Sitkowski, J. Śniechowska, M.J. Potrzebowski, L. Kozerski  
*Insights into the Tautomerism in meso-Substituted Corroles: A Variable-Temperature <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, and <sup>19</sup>F NMR Spectroscopy Study*  
8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines  
22-27.06.2014, Stambuł, Turcja
73. J. Śniechowska, P. Paluch, M. J. Potrzebowski  
*Synthesis and Structural Study of Chlorin*  
VIIIth Symposium - Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Physics and Biological Sciences  
24-26.09.2014, Warszawa

## f.2. postery - konferencje krajowe

1. B. Łukasik, R. Żurawiński, M. Mikina, M. Mikołajczyk  
*Nowa synteza chiralnego cyklopentenonowego bloku budulcowego*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
7-8.05.2014, Łódź

2. L. Madalińska, M. Kwiatkowska, P. Kielbasiński  
*Katalizowana enzymami synteza chiralnych nieracemicznych 2-hydroksymetylofenylofosfin*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
7-8.05.2014, Łódź
3. L. Madalińska, M. Kwiatkowska, P. Kielbasiński  
*Katalizowana enzymami synteza chiralnych nieracemicznych chalkogenowych katalizatorów*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
4. T. Cierpień, P. Kielbasiński  
*Nowe fluorowane isoselenocyjanianowe analogi sulforafanu*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
5. M. Kwiatkowska, P. Kielbasiński  
*Próby enzymatycznych syntez enancjomerycznie czystych hydroksylowych i estrowych pochodnych PTA*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
6. A. Kotali, A. Maniadaki, E. Kotali, Ph. A. Harris, E. Różycka-Sokołowska, P. Bałczewski, J. A. Joule  
*Decarboxylation of 3-substituted-2-(2-phenylhydrazono)butanoic acid*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
7. B. Pawłowska, P. Bałczewski, R. Biczak  
*Określenie fitotoksyczności 1,1,1-trichlorometylo-2-propan-2-olu*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
8. B. Pawłowska, P. Bałczewski, R. Biczak,  
*Toksyczność bromku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego dla roślin wyższych*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
9. R. Biczak, P. Bałczewski, B. Pawłowska  
*Toksyczne oddziaływanie chlorobutanolu dla wybranych gatunków roślin wyższych*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
10. R. Biczak, P. Bałczewski, B. Pawłowska  
*Właściwości chwastobójcze jodku trifenylometylofosfoniowego*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
11. J. Skalik, P. Bałczewski, P. Uznański, D. Guziejewski, W. Ciesielski, S. Kania, J. Kuliński  
*Synteza obu pozycyjnych izomerów nieznannej grupy o-bromo(hetero)acetaldehydów*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
12. E. Kowalska, P. Bałczewski  
*Nowa reakcja cyklizacji typu Friedela Craftsa*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
13. M. Rachwański, S. Leśniak, P. Kielbasiński  
*Highly efficient asymmetric Simmons-Smith cyclopropanation promoted by chiral aziridinyl ligands*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
14. A. Rzewnicka, W. H. Midura  
*Asymetryczna synteza fosfonowego analogu kwasu norkoronamowego*

15. A. Rzewnicka, A. Sobczak, W. H. Midura  
*Asymetryczne tworzenie fosforylowanych cyklopropanonitryli metodą syntezy kwasów amino-2-metylocyklopropanofosfonowych*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
16. J. Pawlak, E. Łodyga-Chruścińska, E. Sochacka, M. Sierant  
*Wpływ modyfikacji cząsteczki nukleozydu na sposób wiązania z DNA*  
IV Kopernikańskie Sympozjum Studentów Nauk Przyrodniczych  
28-30.03.2014, Toruń
17. D. Piotrkowska, Ł. Pęczek, A. Krakowiak  
*The studies on the presence of functional P2X7 receptors at different cell lines.*  
49 Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego  
9-12.09.2014, Warszawa
18. B. Michalski, M. Krzemińska-Pakuła, P. Lipiec, Ł. Pęczek., Ł. Chrzanowski, B. Nawrot, J. Kasprzak  
*Wpływ stężenia leptyny i rezystyny u pacjentów z ostrym zespołem wieńcowym na poprawę funkcji lewej komory.*  
XIV Ogólnopolska Konferencja Sekcji Echokardiografii PTK  
16-17.05.2014, Lublin
19. M. Majchrzak, A. Tomaszewska, Z.H. Kudzin  
*Synteza tiofosforanów acyklicznych analogów nukleozydów uzyskanych z zastosowaniem glicydołu*  
V Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików  
17.06.2014, Łódź
20. R. Pawłowska, D. Jedrzejczyk, M. Janicka, A. Graczyk, A. Chworos  
*Cytochrome c interaction with tRNA, the new properties of the known molecules*  
49 Zjazd Polskiego Towarzystwa Biochemicznego, Warszawa, 9-12.09.2014
21. B. \_\_\_\_\_, A. Chworos  
  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
22. K. Jastrzębska, P. Guga  
*Stereozdefiniowane tiofosforanowe analogi DNA zawierające wtrącone jednostki nukleozydowe typu LNA*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
23. R. Kaczmarek, D. Korczyński, K. Gózdź, J. Baraniak  
*Synteza  $\alpha$ -tiodifosforanu i  $\alpha$ -tiotrifosforanu rybawiryny*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
24. K. Kulik, J. Baraniak  
*Sulfinyloamidofosforanowe i sulfenyloamidofosforanowe pronukleotydy*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
25. R. Dolot, A. Włodarczyk, J. Baraniak, R. Kaczmarek, A. Krakowiak, B. Nawrot  
*Structural analysis of the human histidine triad nucleotide-binding protein 1 (hHINT1) - Ap4A analog complex.*  
56 Konwersatorium Krystalograficzne  
26-28.06. 2014, Wrocław, Polska.
26. R. Dolot, A. Włodarczyk, G. Bujacz, B. Nawrot

- Krystalizacja i struktury krystaliczne białka triady histydynowej wiążącego nukleotydy hHINT2.*  
56 Konwersatorium Krystalograficzne  
26-28.06. 2014, Wrocław, Polska
27. M. Cypryk, P. Pospiech  
*Funkcyjne polisiloksany jako nośniki katalizatorów*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
28. B. Gostyński, M. Cypryk  
*Kwantowomechaniczne badania struktury silseskwioksanów oraz mechanizmu enkapsulacji w nich jonów metodą DFT*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
29. A. Lewandowska, Z.H. Kudzin, T. Biela, M. Brzeziński  
*Synteza polimerów zdolnych do tworzenia kompleksów inkluzyjnych*  
V Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików  
17.06.2014, Łódź
30. A. Herc, Z.H. Kudzin, T. Biela, M. Brzeziński  
*Supramolekularne polilaktydy stabilizowane ugrupowaniami typu charge-transfer*  
V Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików  
17.06.2014, Łódź
31. K. Gradzińska, A. Kowalewska, A. Kłys  
*Synteza i właściwości funkcjonalizowanych silseskwioksanów*  
V Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików  
17.06.2014, Łódź
32. T. Basińska, M. Gosecka, S. Słomkowski  
*Hydrofilowe mikrosfery polimerowe i ich układy. Metody przygotowania i właściwości*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
33. J. Krajenta, A. Gałęski, A. Pawlak  
*Wytwarzanie nanowłókien polimerowych i nanokompozytów poprzez odkaształenia plastyczne kryształów polimerowych.*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
34. J. Krajenta, A. Gałęski, A. Pawlak  
*Nanokompozyty polimerowe wytwarzane poprzez odkształcenie plastyczne kryształów polimerowych*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów  
7-8.5.2014, Łódź
35. J. Krajenta, A. Gałęski, A. Pawlak  
*Nanokompozyty polimerowe wytwarzane poprzez odkształcenie plastyczne kryształów polimerowych*  
Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej  
3-8.7.2014, Uniejów
36. M. Grała, Z. Bartczak  
*Wpływ modyfikowanej nanokrzemionki na morfologię i właściwości polipropylenu*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
07-08.05.2014, Łódź
37. M. Grała, Z. Bartczak  
*Morfologia oraz właściwości mechaniczne i termiczne nanokompozytów polipropylenu i modyfikowanej grupami aminowymi krzemionki*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa

38. M. Grala, Z. Bartczak  
*Modyfikacja właściwości mechanicznych, termicznych oraz morfologii polipropylenu za pomocą modyfikowanej grupami aminowymi krzemionki*  
Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej  
03-08.07.2014, Uniejów
39. A. Krajenta  
*Wpływ modyfikacji fazy amorficznej na wybrane właściwości fizyczne polipropylenu*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
7-8.05.2014, Łódź
40. A. Krajenta, A. Różański  
*Wpływ modyfikacji fazy amorficznej na wybrane właściwości fizyczne polietylenu*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
41. M. Cichorek, N. Krasnikova, E. Piórkowska  
*Kompozyty polilaktydu z napełniaczem celulozowym Arbocel.*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
42. P. Sowiński, E. Piórkowska, J.-M. Haudin, S.A.E. Boyer  
*Zarodkowanie wysokociśnieniowej formy gamma izotaktycznego polipropylenu w warunkach nieizotermicznych.*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
43. P. Sowiński, K. Piekarska, E. Piórkowska, Md.M. Ul-Haque, M. Pracella  
*Kompozyty polilaktydu z nieorganicznymi nano-napełniaczami oraz włóknami celulozowymi.*  
Warsztaty Przedsiębiorczości Akademickiej  
3-8.07.2014, Uniejów
44. E. Skorupska  
*Badania kokryształu BA/FBA wprowadzonego w mezoporowate nanokrzemionki z wykorzystaniem spektroskopii NMR ciele stałym*  
II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii  
7-8.05.2014, Łódź
45. K. Stopczyk, A. Jeziorna, E. Skorupska, M. J. Potrzebowski  
*Badanie zjawiska samoorganizacji molekularnej układów peptydowych- projektowanie cząsteczek, synteza, charakterystyka strukturalna i morfologiczna*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
46. A. Jóźwiak, M. Ciechańska, R. Nazarski, E. Skorupska  
*Addycja sec-butyloilu do N-podstawionych 3-hydroksyizoindolinonów*  
57. Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem  
14-18.09.2014, Częstochowa
47. K. Stopczyk, A. Jeziorna, E. Skorupska, M. J. Potrzebowski  
*Synteza i badania strukturalne prostych układów peptydowych, zdolnych do samoorganizacji, z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w ciele stałym*  
XLV Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań  
1-2.12.2014, Kraków
48. J. Śniechowska, P. Paluch, M.J. Potrzebowski  
*Chloryny – synteza i badania strukturalne z wykorzystaniem spektroskopii NMR*  
XLV Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań  
1-2.12.2014, Kraków
49. K. Stopczyk, A. Jeziorna, E. Skorupska, M. J. Potrzebowski

*Badanie zjawiska samoorganizacji molekularnej układów peptydowych- projektowanie cząsteczek, synteza, charakterystyka strukturalna i morfologiczna*  
Konferencja: Mała Wielka Nauka – Mikro, nano i co dalej...?  
4-5.12. 2014, Łódź

50. Wielgus, A. Jeziorna, U. Bienias, P. Paluch, T. Pawlak, M.J. Potrzebowski  
*Mass Spectrometry Study of Thermal Chemical Processes in the Crystals of Short Peptides*  
4th Conference of Polish Mass Spectrometry Society  
26-29.05.2014, Trzebnica

## **Spis publikacji przyjętych do druku w 2014 r.:**

### **a. Monografie, syntezy, podręczniki:**

### **b. Artykuły przeglądowe:**

### **c. Artykuły naukowe:**

### **c. Artykuły naukowe:**

1. A.Zubrowska, R. Masirek, E. Piorkowska, L. Pietrzak *Structure, Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Composites with Nano- and Micro-diamonds*  
Polimery, zaakceptowane do druku
2. M. Sierant, D. Piotrkowska, B. Nawrot  
*RNAi mediated silencing of cyclin-dependent kinases of the 61 phase slows down the cell cycle and cell apoptosis implications for neuroprotection in Alzheimer's disease*  
Acta Neurobiologiae Experimentalis
3. M. Szubert, J. Suzin, P. Stawerski, K. Kowalczyk-Amico, M. Duechler  
*Endometriosis and carcinosarcoma – hypothetical correlation or proven pathological way? Colon carcinosarcoma with origin in endometriotic foci*  
Ginekologia Polska
4. J. Drabowicz, D. Krasowska, A. Łopusiński, P. Pokora-Sobczak, M. Urbaniak, M. Szyrej, W. Wieczorek  
*Phenol - derived chiral auxiliaries as substrates in the synthesis of optically active phosphonic acid derivatives: synthetic and structural aspects*  
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.
5. E. Krawczyk, G. Mielniczak, M. Koprowski, K. Owsianik,  
*Asymmetric Synthesis of Eucomol via Enantioselective Oxidation of Enol Phosphates*  
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.
6. P. Pokora-Sobczak, G. Mielniczak, D. Krasowska, A. Zając, J. Chrzanowski, J. Drabowicz  
*t-Butylphenyl-(1-naphthyl)phosphinothioic acids and their selenium analogs: synthesis of the racemic mixtures and attempts to isolate the enantiomers of t-butyl-1-naphthylphosphinothioic acid*  
Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.

## WYKAZ PLANOWANYCH NA 2015 R. ZADAŃ W RAMACH DZIAŁALNOŚCI STATUTOWEJ

1. Chemia i stereochemia połączeń heteroorganicznych o różnych stopniach koordynacji.
2. Achiralne i chiralne reagenty i katalizatory heteroorganiczne w syntezie produktów biologicznie czynnych.
3. Nowe połączenia metaloheteroorganiczne: badania struktury, reaktywności i zastosowanie.
4. Biokatalityczne metody syntezy chiralnych połączeń heteroorganicznych i badanie ich struktury.
5. Nowe materiały do zastosowań w organicznej elektronice.
6. Synteza i właściwości P-modyfikowanych analogów nukleotydów i oligonukleotydów.
7. Analogi nukleotydów jako inhibitory enzymów.
8. Oddziaływania analogów nukleotydów i oligonukleotydów z DNA, RNA, wybranymi białkami i syntetycznymi polimerami.
9. Analogi nukleozydów, nukleotydów i oligonukleotydów w biologii syntetycznej i komórkowej.
10. Analiza krystalograficzna katalitycznych kwasów nukleinowych oraz niskocząsteczkowych ligandów – analogów nukleotydów.
11. Komórkowe modele do określania aktywności przeciwnowotworowej związków niskocząsteczkowych.
12. Exosomy jako przenośniki informacji pomiędzy komórkami.
13. Wpływ S-glutathionowania białek na interakcje z ligandami.
14. Teoretyczne badania mechanizmu katalitycznego podstawienia nukleofilowego przy krzemie.
15. Modelowanie złożonych układów homo-i ko polimeryzacyjnych.
16. Modelowanie procesów homo-i kopolimeryzacji zachodzących w bardzo małych objętościach (skala nano).
17. Liniowe i szczepione kopolimery otrzymywane z pochodnych kwasów fosforu
18. Kontrolowana (ko)polimeryzacja cyklicznych estrów alifatycznych: mechanizmy i zastosowania w syntezie polimerów o założonej strukturze.
19. Reaktywne polimery cyklicznych estrów i cyklicznych eterów
20. Wytwarzanie i charakterystyka ultra cienkich warstw krzemoorganicznych z fazy gazowej z alkoksylanów w zdalnej plazmie wodorowej.
21. Badania syntezy i właściwości fizykochemicznych nowych materiałów krzemoorganicznych zawierających struktury silseskwioxanowe.
22. Lokalne właściwości fizykochemiczne warstwy powierzchniowej mikrosfer polimerowych o budowie rdzeń-powłoka, o hydrofobowym rdzeniu i o hydrofilowej warstwie powierzchniowej.
23. Nowe funkcjonalizowane silseskwioxany.
24. Otrzymywanie funkcyjnych materiałów krzemoorganicznych.
25. Wytwarzanie i badanie właściwości cienkich warstw wybranych materiałów organicznych o potencjalnych zastosowaniach w optoelektronice.
26. Właściwości fizyczne krystalizujących układów polimerowych - nanokompozyty i polimery krystalizujące.
27. Zestawianie polimerów w kontakcie z innymi materiałami.
28. Otrzymywanie sztywnych lekkich i wytrzymałych pianek poprzez spienianie nanokompozytów polimerowych
29. Kompozyty i nanokompozyty polimerowe.
30. Krystalizacja polimerów pod wpływem odkształceń ścinających.
31. Rozwój metodologii badań układów bioorganicznych z wykorzystaniem spektroskopii MRJ i spektrometrii mas.
32. Zastosowania spektroskopii MRJ i spektrometrii mas w badaniach materiałów polimerowych.
33. Spektroskopia MRJ w ciele stałym jako narzędzie w badaniach organizacji fazy substancji poldispersyjnych.

## Program Sesji

### Czwartek, 12 lutego 2015 roku

**9:00 - 9:30** Otwarcie Sesji, podsumowanie roku 2014

**Prof. dr hab. Stanisław Słomkowski**

### PLANY BADAWCZE ZESPOŁÓW CBMiM

*Przewodniczący: Prof. T. Biela*

**1.** 09.30 - 09.55

Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych. Zespół dr hab. Pawła Uznańskiego.

**2.** 09.55 - 10.20

Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych. Zespół dr hab. Teresy Basińskiej.

**3.** 10.20 - 10.45

Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych. Zespół prof. Włodzimierza Stańczyka.

**4.** 10.45 - 11.10

Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych. Zespół prof. Stanisława Słomkowskiego.

**11:10 - 11:30**

**przerwa na kawę**

*Przewodniczący: Prof. M. Cypryk*

**5.** 11.30 - 11.55

Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych. Zespół dr hab. Anny Kowalewskiej.

**6.** 11.55 - 12.20

Zakład Chemii Bioorganicznej. Zespół dr hab. Arkadiusza Chworosia.

**7.** 12.20 - 12.45

Zakład Chemii Bioorganicznej. Zespół dr hab. Janiny Baraniak.

**8.** 12.45 - 13.10

Zakład Chemii Bioorganicznej. Zespół dr hab. Piotra Gugi, prof. CBMM.

**9.** 13.10 - 13.35

Zakład Chemii Bioorganicznej. Zespół prof. Barbary Nawrot

**10.** 13.35 - 14.00

Zakład Chemii Bioorganicznej. Zespół dr hab. Markusa Düchlera, prof. CBMM.

**14:00 - 15:00**

**przerwa na lunch**

*Przewodniczący: Dr hab. T. Basińska*

**11.** 15.00-15.25

Zakład Chemii Polimerów. Zespół prof. Andrzeja Dudy.

**12.** 15.25- 15.50

Zakład Chemii Polimerów. Zespół dr hab. Tadeusza Bieli, prof. CBMM.

**13.** 15.50- 16.15

Zakład Chemii Polimerów. Zespół prof. Stanisława Penczka.

### piątek 13 lutego 2015 roku

*Przewodniczący: Dr hab. P. Uznański*

**14.** 09.00 – 09.25

Zakład Chemii Heteroorganicznej. Zespół prof. Józefa Drabowicza.

**15.** 09.25 -09.50

Zakład Chemii Heteroorganicznej. Zespół prof. Piotra Bałczewskiego.

**16.** 09.50- 10.15

Zakład Chemii Heteroorganicznej. Zespół prof. Piotra Kiełbasińskiego.

**17.** 10.15 – 10.40

Zakład Chemii Heteroorganicznej. Zespół dr hab. Wandy Midury, prof. CBMM.

**18.** 10.40- 11.05

Zakład Fizyki Polimerów. Zespół dr Tomasza Makowskiego.

11:05 - 11:25

przerwa na kawę

*Przewodniczący: Dr hab. A. Kowalewska*

**19.** 11.25 - 11.50

Zakład Fizyki Polimerów. Zespół prof. Zbigniewa Bartczaka.

**20.** 11.50 - 12.15

Zakład Fizyki Polimerów. Zespół prof. Andrzeja Gałęskiego.

**21.** 12.15 - 12.40

Samodzielna Pracownia Struktury Polimerów. Zespół prof. Ewy Piórkowskiej-Gałęskiej.

**22.** 12.40 - 13.05

Samodzielna Pracownia Badań Strukturalnych. Zespół prof. Marka Potrzebowskiego.

**23.** 13.05 -13.30

Samodzielna Pracownia Modelowania Komputerowego. Zespół prof. Marka Cypriaka.

13:30 - 14:30

(przerwa na lunch) **SESJA POSTEROWA**

*Przewodniczący: Prof. M.J. Potrzebowski*

**24.** 14.30 - 14.55

Zakład Fizyki Polimerów. Dr Artur Różański – plany badawcze.

**25.** 14.55 - 15.20

Zakład Inżynierii Materiałów Polimerowych. Dr Monika Gosecka - plany badawcze.

**26.** 15.20 - 15.45

Zakład Chemii Heteroorganicznej. Dr Agnieszka Bodzioch – plany badawcze.

**27.** 15.45-16.00

**Zamknięcie sesji**

**Uwaga: Czas wystąpienia 20 minut, dyskusji 3-5 minut.**